

# 耐水素・高疲労特性Ag合金系強誘電体薄膜用電極薄膜の作製

著者	増本 博
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/41547">http://hdl.handle.net/10097/41547</a>



---

耐水素・高疲労特性  
Ag 合金系強誘電体薄膜用電極薄膜の作製

---

(研究課題番号 12555174)

平成12～14年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))  
研 究 成 果 報 告 書

平成15年3月

研 究 代 表 者

増 本 博

(東北大学金属材料研究所助教授)

---

耐水素・高疲労特性  
Ag 合金系強誘電体薄膜用電極薄膜の作製

---

(研究課題番号 12555174)

平成12～14年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))

研究 成 果 報 告 書

平成15年3月

研 究 代 表 者

増 本 博

(東北大学金属材料研究所助教授)

## はしがき

本報告書は科学研究補助金（基盤研究（B）：課題番号 12555174、研究課題「耐水素・高疲労特性 Ag 合金系強誘電体薄膜用電極薄膜の作製」）により行った研究の成果をまとめたものである。

近年の IT 社会の発展に伴い、情報記録媒体である半導体メモリの市場は急速に拡大してきた。特に、携帯情報機器や IC カード、メモリー・カード用の不揮発性メモリへの需要は増加の一途である<sup>1)</sup>。

その中で、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT:  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ）に代表される強誘電体薄膜の自発分極を利用した強誘電体メモリ（FeRAM: Ferroelectric Random Access Memory）が注目されている。FeRAM は強誘電体の自発分極を利用して記録するので不揮発性であり、現在主流となっている不揮発性メモリである EEPROM に比べ、書き込み速度  $10^5$  倍、書き込み消費電力 10 分の 1、書き換え回数  $10^7$  倍という優位性を持つ。また、既存の DRAM のキャパシタを強誘電体キャパシタに置き換えるだけでよいので、DRAM プロセスへの整合性が高く、量産化に適している。さらに、CMOS プロセスとの整合性も良いことから、ロジック回路との混載が可能となり、システム LSI の本命ともいわれる。

FeRAM のセルは、上部電極/強誘電体膜/下部電極からなる強誘電体キャパシタとトランジスタから構成されている。FeRAM の性能は、強誘電体キャパシタの性能に依存している。この強誘電体キャパシタの電極材料には、主に高温酸素雰囲気での安定性から Pt や Ir などの白金族や  $\text{IrO}_2$  などの導電性酸化物が用いられ、強誘電体には PZT や SBT ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) などが用いられている<sup>1)3)</sup>。PZT は SBT に比べ低温で成膜しやすく<sup>4)</sup>、残留分極が大きいというメリットがあるため、実用化している FeRAM でも一般的に用いられている。

FeRAM を集積する際、LSI プロセスにより強誘電体キャパシタの強誘電性がダメージを受けるプロセスデグラデーションが問題となっている<sup>5)</sup>。特に、強誘電体キャパシタの上部電極材料に Pt などの還元反応に対して触媒活性な金属を用いた場合、水素還元雰囲気で行われる層間絶縁膜およびパッシベーション形成工程



や熱処理工程時に、強誘電体キャパシタの強誘電性が著しく劣化するという問題がある<sup>6)14)</sup>。この劣化は PZT の場合、Pt などの触媒活性な上部電極により水素分子が解離され、解離した活性な水素原子が PZT などの強誘電体を還元する結果、導入された酸素欠陥により分極がピンニングされることに起因すると報告されている<sup>8)9)14)15)</sup>。従って、これからの高集積化に伴う多層配線化や強誘電体キャパシタの立体化を考慮する上でも触媒作用を有さない新しい上部電極材料の検討が必要である。

上部電極材料に要求される特性には、低抵抗率、触媒不活性、熱的安定性、化学的安定性、低コスト、成膜の容易性が挙げられる。現在、鉛などの拡散を抑制し触媒作用を示さない電極として  $\text{IrO}_2$ <sup>16)17)</sup>などの導電性酸化物が注目されているが、結晶性が良好で低抵抗率な電極膜を作製するのは困難である。さらに  $\text{IrO}_2$  などの白金族酸化物は還元性雰囲気で容易に還元されてしまい、触媒活性となってしまう<sup>18)</sup>。また、白金族系金属は非常に高価である。そこで本研究では、触媒不活性な Ag に着目した。Ag は、室温での抵抗率が金属元素中もっとも低く、酸素雰囲気中で安定であり、また成膜しやすく、コストが白金族と比べて安価であるという特長をもつ。しかし、これまで Ag 単体では熱的安定性が低く、エレクトロマイグレーションや拡散しやすいことから FeRAM に用いる強誘電体キャパシタの電極材料には応用されなかった<sup>19)</sup>。そこで本研究では、Ag を合金化することにより Ag の欠点を補完することを試みた。Ag 合金を FeRAM の強誘電体キャパシタの電極材料に検討した報告は、今のところ存在しない。Ag に Pd を固溶させることにより熱的安定性が増し、Cu を固溶させることによりエレクトロマイグレーションを起きにくくするという報告<sup>20)</sup>があることから、Ag-Pd-Cu 系合金が有望であると推察した。

本研究では、Ag 合金を Pt 上部電極膜として PZT 膜上に作製し、熱処理温度、雰囲気および時間などの条件が、電極および PZT の構造、組織、強誘電性に与える影響について調べ、Ag 合金の電極としての評価を行うことを目的とした。

## 目 次

はしがき	1
研究組織	3
研究経費	3
研究発表	4
論文発表	4
口頭発表	5
特許	7
研究成果	9
研究論文	57

## 研究組織

研究代表者： 増本 博（東北大学・金属材料研究所・助教授）

研究分担者： 後藤 孝（東北大学・金属材料研究所・教授）

明石 孝也（東北大学・金属材料研究所・助手）

木村 禎一（東北大学・金属材料研究所・助手

（H13 年度から））

地主啓一郎（（株）フルヤ金属 DML プロジェクト研究員

（研究職））

## 研究経費

平成12年度 4,600千円

平成13年度 2,500千円

平成14年度 1,200千円

合計 8,300千円

## 研究発表

### <論文発表>

1. Ir cluster films prepared by MOCVD as an electrode for a gas sensor: T. Goto, T. Hirai and T. Ono, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 25 (2000) 225-228.
2. Electrochemical properties of iridium-carbon nano composite films prepared by MOCVD: T. Goto, T. Ono and T. Hirai, Scripta Mater., 44 (2001) 1187-1190.
3. Preparation of barium titanate films by metal-organic chemical vapor deposition and its thermodynamic analysis: T. Tohma, H. Masumoto, T. Hirai and T. Goto, Mater. Trans., 42 (2001) 702-706.
4. Phase relationship in a  $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system and electrical properties of  $\text{BaTiO}_3$  with addition of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ : T. Akashi, K. Morita, T. Hirai, H. Yamane and T. Goto, Mater. Trans., 42 (2001) 1823-1826.
5. Dielectric properties of Ba-Ti-O thin films prepared by MOCVD: H. Masumoto, T. Tohma, T. Goto, T. Smirnova, Y. Masuda and T. Hirai, Proc. 2000 12th IEEE Int. Symp. Applications of Ferroelectrics (ISAF 2000), II (2001) 841-844.
6. Preparation of lead titanate and PZT ultra-thin film using Langmuir-Blodgett film as precursor: H. Sugai, T. Iijima and H. Masumoto, Proc. 2000 12th IEEE Int. Symp. Applications of Ferroelectrics (ISAF 2000), II (2001) 917-920.
7. Microstructure and dielectric properties of barium titanate film Prepared by MOCVD: T. Tohma, H. Masumoto and T. Goto, Mater. Trans., 43 (2002) 2880-2884.
8. Preparation of  $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$  films by metal-organic chemical vapor deposition: T. Tohma, H. Masumoto and T. Goto, Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) 6643-6646.

9. Preparation of Ag-alloy top-electrode for ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  films under various atmospheres: H. Masumoto, A. Kojima, T. Iijima and T. Goto, Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) 6882-6885.

<口頭発表（国際会議を含む）>

1. Dielectric properties of Ba-Ti-O thin films prepared by MOCVD: H. Masumoto, T. Tohma, T. Goto, T. Smirnova, Y. Masuda and T. Hirai, IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (Hawaii, USA : 2000.7.21)
2. Preparation of Lead Titanate and PZT Ultra-thin Film using Langmuir-Blodgett Film as Precursor: H. Sugai, T. Iijima and H. Masumoto, IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (Hawaii, USA : 2000.7.21)
3. MO-CVD 法により合成した  $\text{BaTiO}_3$  薄膜の構造と性質: 當間 哲朗・増本 博・平井 敏雄・後藤 孝, 日本セラミックス協会 2001 年年会 (早稲田大学 : 2001.3.21)
4. Preparation and properties of dielectric thin films by vapor deposition: H. Masumoto, 2001 Korea-Japan Joint Symposium for Electric Materials (Sung Kyun Kwan Univ., Seoul, Korea : 2001.6.7)
5. MO-CVD 法による  $\text{BaTiO}_3/\text{YSZ}$  膜の合成: 増本 博、木村 禎一、當間 哲朗、後藤 孝, 金属学会 2001 年秋期 (第 129 回) 大会 (九州産業大学・福岡 : 2001.9.23)
6. 気相法による強誘電体酸化物薄膜の作製と特性: 増本 博, 日本材料学会 東北支部・無機材料講演会 (仙台、青葉工業記念館 : 2001.9.27)

7. CSD 法により作製された PZT 薄膜の強誘電特性に及ぼす電極の影響: 小島 厚彦・増本 博・後藤 孝・飯島 高志, 平成 13 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 (米沢: 2001.11.8)
8. RF マグネトロンスパッタ法により作製した PZT 薄膜の組成と構造: 丸山 毅・増本 博・後藤 孝, 平成 13 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 (米沢: 2001.11.8)
9. ゾル-ゲル法により作製した PZT 薄膜の強誘電性に及ぼす熱処理の影響: 小島 厚彦・増本 博・後藤 孝・飯島 高志, 第 40 回セラミックス基礎科学討論会 (大阪大学: 2002.1.22) p. 362-363
10. RF マグネトロンスパッタ法により作製した PZT 薄膜の構造と表面形態: 丸山 毅・増本 博・後藤 孝, 第 40 回セラミックス基礎科学討論会 (大阪大学: 2002.1.22)
11. Effect of microstructure on electrical properties of barium titanate films prepared by MOCVD: T. Tohma, H. Masumoto, T. Hirai and T. Goto, Inter. Symp. on New Wave of Ceram. for the 21th Ceentury (Osaka U., Japan: 2002.1.22)
12. RF マグネトロンスパッタ法により作製した PZT 薄膜の結晶配向に及ぼす熱処理条件の影響: 増本 博・丸山 毅・後藤 孝, 日本セラミックス協会 2002 年年会 (関西大学: 2002.3.24)
13. MOCVD 法による  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$  膜の合成: 當間 哲朗・増本 博・後藤 孝, 日本セラミックス協会 2002 年年会 (関西大学: 2002.3.24)
14. Takashi Iijima and Takashi Goto, International Joint Conference on the Applications of Ferroelectrics 2002 (nara: 2002.5.28)

15. Preparation of  $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$  films by metal-organic chemical vapor deposition:  
T. Tohma, H. Masumoto and T. Goto, International Joint Conference on the  
Applications of Ferroelectrics 2002 (nara : 2002.5.28)
16. MOCVD 法により合成した  $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$  膜の構造と誘電的性質: 當間  
哲朗、増本 博、後藤 孝, 日本セラミックス協会第 14 回秋季シンポジ  
ウム (秋田大学手形キャンパス (秋田) : 2002.9.23)

<特許>

出願番号 : 2001 - 303955

発明等の名称 : 半導体装置及びその製造方法

出願人 : (株)フルヤ金属、後藤 孝、増本 博

発明者 : 地主 啓一郎、後藤 孝、増本 博

## 研究成果



## 第1章 研究指針

現在、PZTを含めた強誘電体材料は、メモリ、光学素子、圧電素子などの電子デバイスへ活発に応用され始めている。特に、強誘電体材料を薄膜化してキャパシタに利用した不揮発性の強誘電体メモリ (FeRAM: Ferroelectric Random Access Memory) の開発が盛んに行われている。

強誘電体材料の特性は微細構造に敏感であり、LSI に集積化を進めていくと、通常プロセスに起因する損傷により強誘電性が著しく劣化してしまう。劣化要因には、エッチングなどのプラズマによる直接的な損傷やチャージアップ、各種薬液処理に伴う化学的損傷、配線工程の絶縁膜や熱処理に起因する水素誘起劣化や膜ストレス等があり、これらプロセス劣化を低減する技術の重要性は極めて高い。

プロセス劣化の中で特に問題視されているのは水素による劣化である。PZTなどの酸化物強誘電体を用いると、還元雰囲気中で強誘電体が還元し、酸素欠陥が導入されることによって強誘電性が著しく劣化してしまう<sup>6-14)</sup>。キャパシタ形成後に行われる配線工程前までは、高温 (>500℃) 酸素雰囲気の回復アニールを行い強誘電体に導入された酸素欠陥を補償することによって強誘電性を回復させることが可能である。しかし、配線には一般的に耐熱性の低い Al が用いられているため、この回復アニールを施すことができなくなってしまう。キャパシタ形成以降に水素が関与する工程としては、(a) 強誘電体キャパシタと配線層を隔てるための層間絶縁膜形成工程やパッシベーション膜形成工程、(b) エッチング工程、(c) 配線工程後の熱処理などがある。

これらの工程のなかでも、(a)と(c)は特に強い還元雰囲気である。水素劣化対策は FeRAM プロセスにおける最も重要な課題の一つである。水素起因のキャパシタ劣化を防ぐ方法として以下のことが挙げられる。

- (1) 強誘電体膜自身の耐性を挙げる。
- (2) CVD 法で絶縁膜形成する際に、シラン系のように水素を多量発生するガスを用いず、SOG や TEOS などのように比較的水素の発生量の少ないソース原料を選択する。
- (3) エッチング工程では、HBr や  $\text{CHF}_3$  などの水素が発生するエッチャントは避ける。
- (4) 水素に対するバリアー層を適用する。
- (5) 電極材料や電極構造を工夫する。

水素耐性の面からは強誘電体膜の組成が化学量論組成に近い方が良いという報告もある。(2)~(4) はプロセス上の改善であり、現在様々な対策技術が提案されている。しかし、 $\text{SiN}_x$  保護膜形成など変更できないプロセスもあり、プロセスの改善では完全に水素を除去するのは困難である。さらに、水素に対する新たな保護層を導入するなど従来よりもプロセスが複雑になってしまう。(5) は比較的容易に水素耐性を向上させることができる方法である。従来のように上部電極電極に Pt などの水素解離触媒作用を有する材料を用いた場合では、強誘電体が 200℃前後という低温で著しい劣化を受けてヒステリシスが劣化し、反転電荷量がほぼ零になるという報告がある<sup>8)</sup>。強誘電体キャパシタの場合、強誘電体材料だけでなくそれに用いる電極材料も非常に重要となる。

強誘電体キャパシタは、上部電極/強誘電体/下部電極から構成される。従って強誘電体キャパシタは、複合系として考えなくてはならない。PZT などの強誘電体は結晶であるので、その薄膜成長には下地となる下部電極材料が重要である。また、上部電極材料は前節で述べたキャパシタ形成後のプロセス劣化に影響するので重要である。このように強誘電体キャパシタでは、電極材料の選択が強誘電体の特性に大きく影響する。強誘電体キャパシタの電極材料として要求される特性として以下のものが挙げられる。

- (1) 電気抵抗が十分低い。
- (2) 強誘電体材料との格子定数のミスマッチが小さい。
- (3) 耐熱性が高い。
- (4) 触媒不活性である。
- (5) 反応性が低い。

- (6) 拡散バリア性が高い。
- (7) 下地や強誘電体との密着性が良い。

上記の条件から、現在、強誘電体キャパシタの電極に用いられている材料は、貴金属系と導電性酸化物に分類できる。単体だけで用いられる場合もあれば、貴金属と貴金属あるいは貴金属と酸化物を組み合わせた複合電極としても用いられている。

しかし Pt などの白金族を上部電極として用いた場合、強誘電体キャパシタ形成後の水素還元雰囲気下で行われるプロセスによって著しく強誘電性が劣化する。劣化の機構は次のように説明される。Pt などの白金族が非常に触媒活性であるために、その表面に水素分子が吸着して (Pt-H) 水素原子に解離する。解離した水素原子が結晶粒界などを経路に強誘電体膜内まで拡散して強誘電体を還元する。これにより強誘電体膜内に酸素欠陥が導入される。これは、特に強誘電体／電極界面で顕著である。この酸素欠陥によって、強誘電体の結晶粒界が電気的に活性状態となり、そこで分極がピン止めされることによって強誘電性が劣化する。Pt などの触媒効果が水素劣化の要因であることは、Pt/PZT/Pt キャパシタをフォーミングガス ( $H_2$  と  $N_2$  の混合ガス) でアニールした過去の実験で検証されている。

Nakamura らは、Pt などの電極材料の問題点を解決する新しい電極材料として Ir、 $IrO_2$  を提案した<sup>16)17)</sup>。 $IrO_2$  は拡散や耐熱性に優れ、さらに分極疲労を低減させる特長をもつ。上部電極に Ir を酸素雰囲気中の熱処理で酸化させた Ir 系電極を用いれば、水素によるプロセス劣化を低減できる。しかし、 $IrO_2$  膜自身還元され易く、還元された Ir は触媒作用を発現するという欠点もある<sup>14)</sup>。

今後の高集積化に伴う多層配線化を考慮した場合に、水素還元雰囲気での劣化がない上部電極材料が必要であると考えられる。従来から高温酸素雰囲気での安定性の面から Pt などの白金族系上部電極が用いられているが、白金族は触媒作用を有するうえ、コストが高い。そこで水素の解離反応に対して触媒不活性、酸素に対し安定、室温での抵抗率が金属元素中で最低、金に次ぐ延性・展性を有す、加工しやすい、安価であるといった特長をもつ Ag に着目した。Ag は、古くから強誘電体セラミックスの電極材料に用いられている。例えば、圧電素子、コンデンサなどの電極には Ag ペーストがよく用いられている。これは、Ag がセラミックスを焼成する際の酸素雰囲気に対して安定であり、導電性が高く、安価だからである。

しかし、Ag 単体は Pt や Pd といった白金族と比較すると融点が低く耐熱性に乏しいために、高温で焼成が必要なセラミックスには Ag 合金が用いられている。Ag 合金の中で一般的なのが Ag-Pd である。Ag と Pd は互いに完全固溶体であり、Pd の組成を増やしていくと固溶硬化により融点が上昇 ( $960^{\circ}C \sim 1554^{\circ}C$ ) し耐熱性や硬さが増す。一方で、Ag に不純物である Pd を添加して行くほど、Ag の導電性が大きく低下してしまう。しかし、Pt や Pd を単体で用いるよりコストが低いために、Ag-Pd 合金は現在でも積層チップコンデンサやアクチュエータ用の積層圧電素子などの内部電極として利用、研究されている<sup>21)22)</sup>。

近年の、電子デバイスの小型化に伴いその電極材料に要求される特性も厳しくなってきた。圧電素子やコンデンサの小型化に伴い強誘電体材料も薄くなり、電極材料の拡散やエレクトロマイグレーションの影響を受けやすくなった。また、DRAM や FeRAM などのメモリへの応用のために強誘電体材料が薄膜化され LSI プロセスに応用される場合には、低抵抗率であることに加え、強誘電体膜との反応性・拡散性はもちろんのこと、半導体に用いられている材料やプロセスとの適合性が要求される。

Ag 単体を FeRAM 用の上部電極材料に応用する場合に、幾つかの問題点がある。Ag は、拡散性しやすい、耐熱性が低い、エレクトロマイグレーションを起こしやすいといった欠点を持つ<sup>23)</sup>。これらの欠点を補うために合金化を試みた。前述したように、Ag に Pd を固溶させることにより耐熱性・耐久性が改善できることが知られている。また、Cu を添加することによりエレクトロマイグレーションを抑制し、かつ低抵抗率を下げるあるいは抵抗率の増大を防止することが報告されている<sup>20)</sup>。そこで、Ag-Pd-Cu 系の合金が有望であると推察した。以前の実験結果から、Ag の特性を維持し、 $65^{\circ}C$ 、相対湿度 95%、1000 時間保持後、5V 通電の条件における絶縁抵抗性を備えた低コストの Ag 合金とする場合、Pd および Cu の添加量はそれぞれ 0.8 wt% および 1.0 wt% が最適であった。得られた、Ag 合金は抵抗率  $2.2 \times 10^{-4} \Omega m$  の Ag-Pd-Cu の

完全固溶体であり、共晶反応合金材ではない。したがって、微視的にも均一であり、Ag の展延性を維持している。

以上の結果から、本研究では 97 mol%Ag-1 mol%Pd-2 mol%Cu (98.2 wt%Ag-0.8 wt%Pd-1.0 wt%Cu) からなる Ag 合金を上部電極として用いることにした。現在までに、Ag 合金を FeRAM 用強誘電体キャパシタの上部電極として検討した例は報告されていない。

そこで本研究では、Ag 合金を Pt 上部電極膜として PZT 膜上に作製し、熱処理温度、雰囲気および時間などの条件が、電極および PZT の構造、組織、強誘電性に与える影響について調べ、Ag 合金の電極としての評価を行うことを目的とした。

## 第2章 実験方法

本章では本研究で用いた薄膜の作製方法と、作製した試料の評価方法について述べる。

### 2.1 PZT 薄膜の作製

#### 2.1.1 PZT 前駆体溶液の作製

PZT 前駆体溶液として、組成相転移境界 (Morphotropic Phase Boundary) の組成である Zr/ Ti = 53/47 の前駆体溶液を作製した。

PZT 前駆体溶液を作製するための原料には、酢酸鉛三水和物 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 (\text{H}_2\text{O})]$  (99.9%, Nacalaitesque Inc.)、ジルコニウムイソプロポキシド $[\text{Zr}((\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OH})_4]$ およびチタニウムイソプロポキシド $[\text{Ti}((\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OH})_4]$ 、溶媒として2-メトキシエタノール $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を用いた。PZT 前駆体溶液は、焼成後に鉛の量が若干減少するという過去の研究結果から、本実験においては鉛を 10 mol%過剰に加えたものを作製した。表 2-1 に 1 mol/l の溶液を作製する際の秤量値を示す。

表2-1 作製した $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 前駆体溶液と秤量値

組成	: $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$
Zr/Ti比	: 53/47 (MPB)
酢酸鉛三水和物 (g)	: 41.946*
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 (\text{H}_2\text{O})$	
ジルコニウムイソプロポキシド (g)	: 24.815*
$\text{Zr}((\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OH})_4$	
チタニウムイソプロポキシド (g)	: 13.778*
$\text{Ti}((\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OH})_4$	

#### \*0.1 mol/lの前駆体溶液を作製する場合の秤量値

まず、窒素ガス雰囲気中のグローボックスの中で粉末状の酢酸鉛三水和物を秤量した。秤量した酢酸鉛三水和物に2-メトキシエタノールを 30 ml 加えた後、加熱しながら攪拌を行った。これをフラスコに入れ、オイルバス中で水蒸気を窒素による置換を行いながら 137℃で 12 時間以上蒸留し、結晶水を取り除いた。

次に、酢酸鉛三水和物と同様にグローボックスの中で、マイクロピペットを用いて液体状のジルコニウムイソプロポキシドとチタニウムイソプロポキシドを秤量した。これらは粘性が高く水との反応が起こり易いので、空気中の水分との反応を抑制するために2-メトキシエタノールを 10 ml ずつ加えた。これを酢酸鉛三水和物の入ったフラスコ内に流し込み、さらに 5 時間還流した後、自然冷却を行った。

この溶液に、全体で 95 ml となるように2-メトキシエタノールを加えて希釈し、さらに酢酸 $\text{CH}_3\text{COOH}$ を 5 ml 加えて PZT 前駆体溶液を作製した。製膜前に、溶液のモル濃度が 1 mol/l の PZT 前駆体溶液を2-メトキシエタノールで希釈し、最終的に濃度が 0.5 mol/l の前駆体溶液とした。以上の PZT 前駆体溶液の作製手順を図 2-1 に示す。

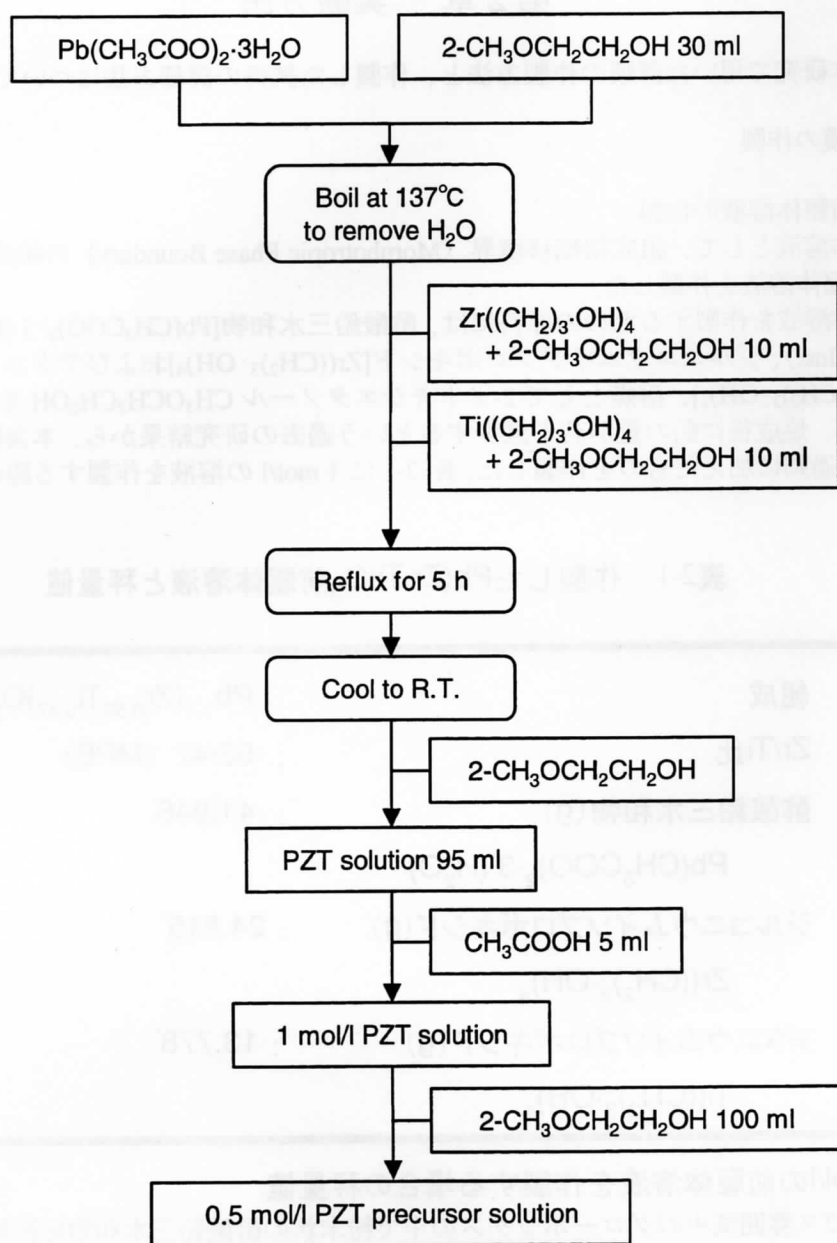


図 2-1 PZT前駆体溶液作製のフローチャート

### 2.1.2 スピンコート

PZT 薄膜の作製は、スピンコート法を用いて行った。PZT 薄膜を作製する基板には、スパッタ法で作製された Pt(200 nm)/TiON<sub>x</sub>(50 nm)/SiO<sub>2</sub>(熱酸化膜 1 μm)/Si ウェハー（フルヤ金属）を用いた。表 2-2 にその作製条件を示す。

表 2-2 Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si基板の作製条件

	TiO <sub>x</sub>	Pt
Deposition pressure ( $\times 10^{-1}$ Pa) :	6.0	7.0
Flow rate of Ar ( $10^{-2}$ Pa m <sup>3</sup> /s) :	3.886	
Flow rate of O <sub>2</sub> ( $10^{-2}$ Pa m <sup>3</sup> /s) :	2.365	—
Flow rate of N <sub>2</sub> ( $10^{-2}$ Pa m <sup>3</sup> /s) :	1.859	—
Substrate temperature (°C) :	600	600
Power of deposition (W) :	2000	1500
Time of pre-sputter (sec) :	600	180
Time of deposition (sec) :	461	71
Film thickness (nm) :	50	200

成膜前に基板表面を清浄化するため、基板をエタノールに浸して 3 分間超音波洗浄した後、エタノールで洗浄してからドライヤーで乾燥させた。0.5 mol/l の PZT 前駆体溶液を注射器でとり、孔径が 0.2  $\mu$ m のフィルターを通して洗浄した基板上に滴下した。塗布時の回転数は 500 回転 10 秒、3000 回転 40 秒の二段階とした。図 3-2 に PZT 薄膜の作製手順を示す。

### 2.1.3 有機熱分解、焼成

塗布した PZT 前駆体溶液の有機熱分解は、ホットプレート上で行い、450°C～500°C で 3 分間行った。有機熱分解させた試料はメガネ皿上で空冷した後、再びその上に PZT 前駆体溶液を塗布した。この過程を 5 回繰り返して行った。その後、RTA (Rapid Thermal Annealing) 炉を用いて、酸素雰囲気中 700°C で 10～15 分間焼成を行った。焼成後の PZT の膜厚は約 400nm であった。

### 2.1.4 エッチング

PZT の製膜後、下部電極を露出させるために PZT 膜の一部をウェットエッチングした。エッチング液は、蒸留水 (H<sub>2</sub>O) 70 ml に塩酸 (HCl) :30 ml を加え、さらにフッ酸 (HF) を数滴滴下したものを用いた<sup>71)</sup>。PZT 膜上にエッチング液を滴下してから数分間放置した後、蒸留水で洗い流した。

## 2.2 上部電極膜の作製

上部電極膜は、dc スパッタリング装置 (日電アネルバ製 SPF-210HS) を用いてスパッタ法により PZT 薄膜上に作製した。ターゲットには、Pt および Ag 合金 (97 mol%Ag-1 mol%Pd-2 mol%Cu) ターゲットを用いた。図 2-3 に dc スパッタ装置の概略図を示す。



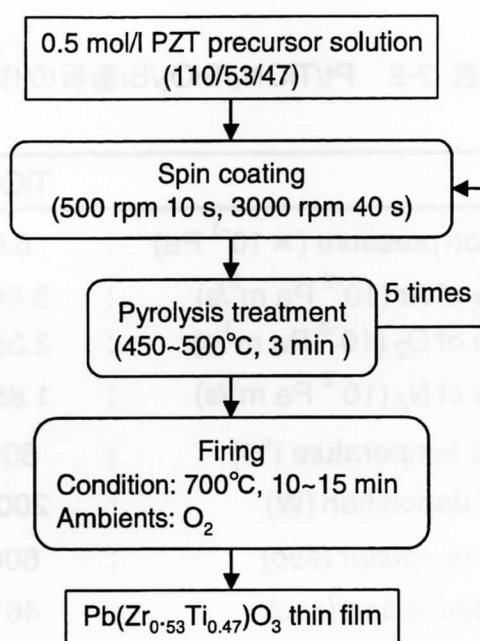


図 2-2 PZT薄膜作製のフローチャート

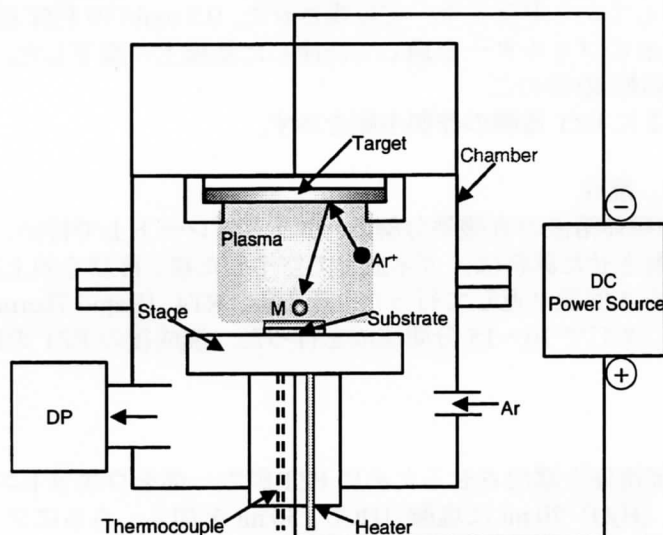


図 2-3 DCスパッタ装置図

スパッタする際に、基板上に直径 0.5 mm の孔を有するステンレス製のシャドーマスクを置き上部電極を形成した。作製した試料の概観を図 2-4 に示す。また、X 線回折用にシャドーマスクを置かずに上部電極膜を蒸着した試料も同時に作製した。

スパッタにはスパッタガスとして Ar を用いて、圧力は 0.5 Pa、dc の出力は 60 W とした。成膜は室温で行った。プレスパッタは圧力および出力が安定するまで行い、その時間は約 5 分間であった。各ターゲットでのスパッタレートを求め、スパッタ時間を調整することで膜厚が約 200 nm となるように制御した。各ターゲットのスパッタレートを図 2-5 に示す。



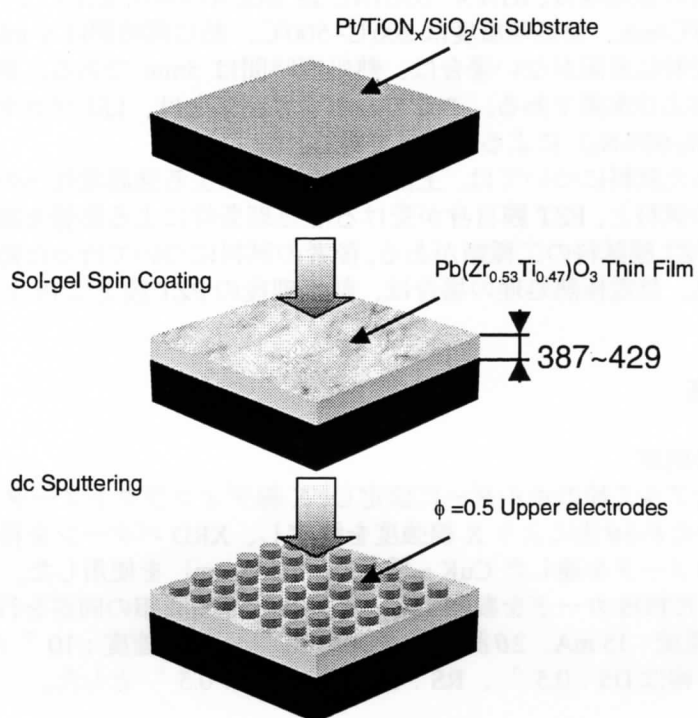


図 2-4 試料概観図

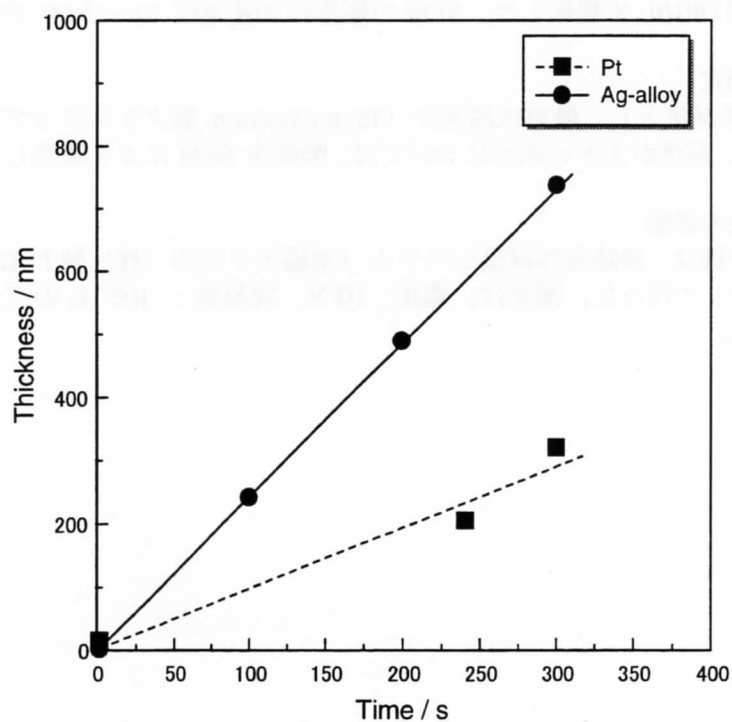


図 2-5 各ターゲットのスputタレート

## 2.3 試料の熱処理

作製した試料の熱処理は、RTA 炉 (ULVAC 製 MILA-3000) を用いて行った。熱処理条件は、昇温速度は  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、熱処理温度は  $200^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、熱処理時間は  $5\text{ min}\sim 30\text{ min}$  で行った。以降の実験結果で特に表記がない場合は、熱処理時間は  $5\text{ min}$  である。熱処理雰囲気は、それぞれ酸素、窒素および水素である。ここでの水素雰囲気とは、LSI プロセスを模擬したフォーミングガス ( $5\%\text{H}_2\text{-}95\%\text{N}_2$ ) による雰囲気である。

熱処理を行った試料については、上部電極の違いによる強誘電性への影響を調べるための上部電極作製後の試料と、PZT 膜自身が受ける熱処理条件による影響を調べるために上部電極を作製する前の PZT 膜試料の二種類がある。後者の試料について行った熱処理を無電極熱処理と呼ぶことにする。無電極熱処理の場合は、熱処理後の PZT 膜上に Pt 上部電極膜を作製した。

## 2.4 試料の評価

### 2.4.1 生成相の同定

生成した膜をアルミ枠のホルダーに固定し、X 線ディフラクトメータ (理学電気 (株) RAD-C System) を用いた  $\theta$ - $2\theta$  法により X 線強度を測定し、XRD パターンを得た。X 線にはグラファイトのモノクロメータを通した  $\text{CuK}\alpha$  線 ( $\lambda = 0.154\text{ nm}$ ) を使用した。得られた回折ピークより  $d$  値を求め、JCPDS カードを参照することによって生成相の同定を行った。測定条件は管電圧:  $30\text{ kV}$ 、管電流:  $15\text{ mA}$ 、 $2\theta$  測定範囲  $10\sim 100^{\circ}$ 、走査速度:  $10^{\circ}/\text{min}$ 、測定幅:  $0.02^{\circ}$  とし、スリット幅は  $\text{DS}: 0.5^{\circ}$ 、 $\text{RS}: 0.15\text{ mm}$ 、 $\text{SS}: 0.5^{\circ}$  とした。

### 2.4.2 組織観察

組織観察は、光学顕微鏡 (OLYMPUS 製 BX60) および走査型電子顕微鏡 (日立製作所製 S-3100H) を用いて行った。光学顕微鏡による観察像は光学顕微鏡に付属のデジタルカメラ (OLYMPUS 製 DP10) で撮影した。SEM の観察は加速電圧  $10\sim 15\text{ kV}$  で行なった。

### 2.4.3 膜厚の測定

Pt 下部電極を基準とし、触針式段差計 (Taylor-Hobson 製タリスステップ) により膜厚の測定を行った。また、起伏が大きい試料については、断面を SEM により観察して膜厚を測定した。

### 2.4.4 強誘電性の評価

強誘電性の評価は、強誘電体評価システム (東陽テクニカ (株) 製 FCE-1) により  $P$ - $E$  ヒステリシスを測定して行った。測定は、電圧:  $10\text{ V}$ 、周波数:  $100\text{ Hz}$  の三角波を上部電極から印加して行った。

### 第3章 実験結果

#### 3.1 酸素熱処理による影響

LSI プロセス中で強誘電体キャパシタの強誘電性が劣化した場合、500℃以上の酸素雰囲気における熱処理(PZTの場合)を行うことで、強誘電性を回復することができる。現在のFeRAM作製プロセスにおいては、回復熱処理は欠くことができない重要なプロセスである。そこで、酸素雰囲気でのAg合金の耐熱性を調べるために酸素雰囲気における熱処理を行い、その影響について調べた。

##### 3.1.1 相の同定

図3-1にPtを上部電極に用いたPZT膜のXRD回折図形を示す。図3-1(a)は上部電極作製前の試料のXRD回折図形を示しており、PZT、基板のSiおよび下部電極のPtのピークが観測された。また、PZTおよびPt下部電極は(111)配向していることが分かる。図3-1(b)は上部電極作製後の試料を示しており、Pt(222)のピーク強度が増加していることから、上部電極作製後の試料のPt上部電極は(111)に配向していることが分かる。図3-1(c) 500℃, 5 minで熱処理した試料では、PZT、Si、Pt上部および下部電極以外の第二相のピークが確認されなかったことから、500℃, 5 minの条件で熱処理を行ってもPtとPZTとの反応はなかったと推察され

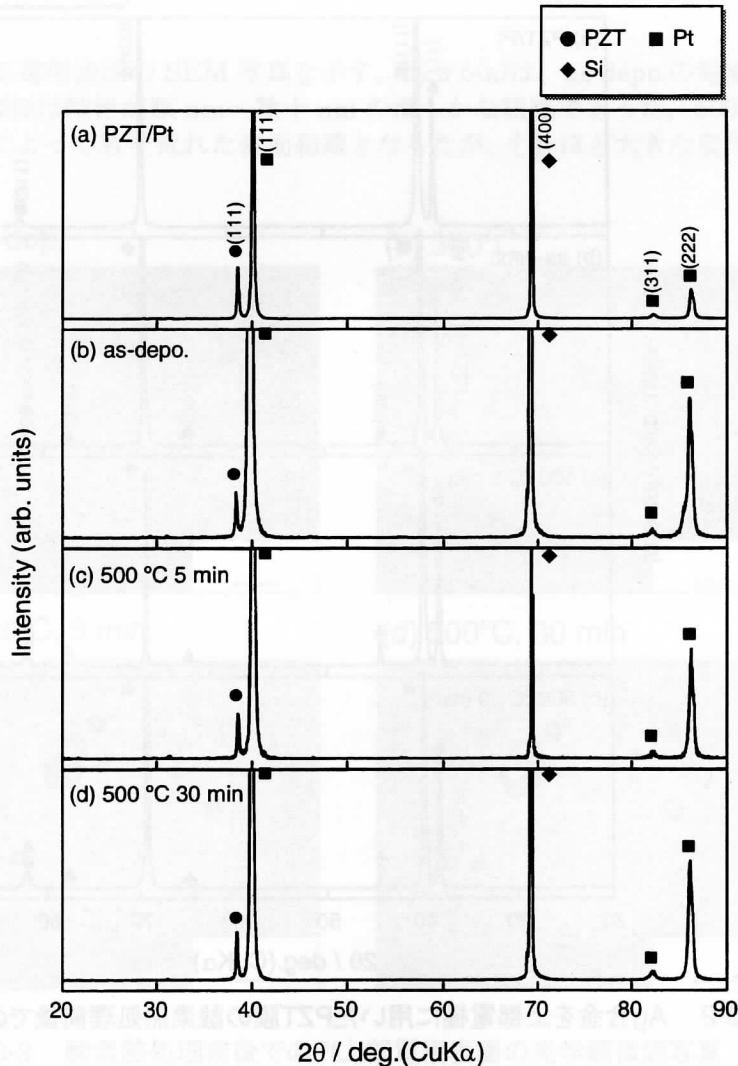


図 3-1 Ptを上部電極に用いたPZT膜の酸素熱処理前後でのX線回折図形

る。これは図 3-1(d) 500°C, 30 min で熱処理を行った場合でも第二相のピークが確認されなかったことから、500°Cにおいて熱処理時間を 5~30 min と変化させても反応は無かったと推察される。

図 3-2 に Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の XRD 回折図形を示す。図 3-2(b) は上部電極作製後の試料を示しており、JCPDS カードによると Ag(111) のピークは  $2\theta$  が  $38.12^\circ$  の位置にあり、 $38.25^\circ$  の PZT(111) ピークと重なって出現していると推察される。また、Ag(222) のピークは  $81.54^\circ$  にあり Pt(311) のピークは  $81.29^\circ$  にあるためにこれらのピークも重なっている。図 3-2(c) 500°C, 5 min で熱処理した試料の XRD 回折図形で Ag(111) と比較して Ag(200) のピークの強度が増加し鋭くなっていることから、熱処理により Ag 上部電極の結晶性が増していると推察される。図 3-2(d) は 500°C において熱処理時間を 30 min と変化させた試料の XRD 回折図形を示しているが、図 3-2(c) 500°C, 5 min に対して大きな変化は見られなかった。また、熱処理により Ag 以外のピークに変化が見られないことから第二相の生成は確認されなかった。

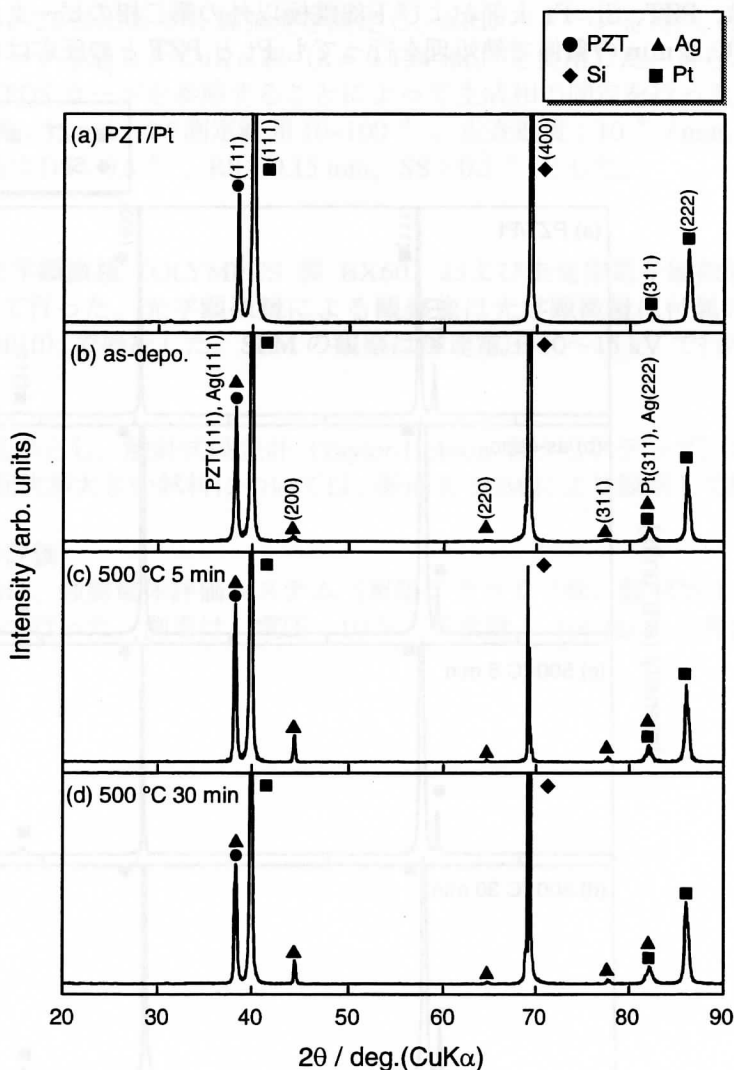


図 3-2 Ag合金を上部電極に用いたPZT膜の酸素熱処理前後でのX線回折図形

### 3.1.2 組織観察

#### (a) 光学顕微鏡観察

図 3-3 に、Pt 上部電極表面の光学顕微鏡写真を示す。図 3-3(a) は as-depo. の電極表面であり、上部電極作製後は平滑な表面であることが分かる。Pt 上部電極の場合には 300℃ (図 3-3(b)) まで表面形態に大きな変化は見られなかった。しかし、500℃, 5 min (図 3-3(c)) の熱処理によって表面に円形ヒロックが発生していることが分かる。これは、400℃, 5 min の熱処理においても確認された。500℃において 5~30 min (図 3-3(d)) と時間を変化させても表面形態に大きな変化は見られなかった。このヒロックは Pt 上部電極と PZT の熱膨張差による熱応力に起因するものと推察される。

図 3-4 に Ag 合金上部電極表面の光学顕微鏡写真を示す。図 3-4(a) は as-depo. の電極表面を示しており、滑らかな表面であることが分かる。図 3-4 で表面の変色が見られるが、これは Ag 合金の変色ではなく表面の微小な凹凸による光の散乱によるものであり、Ag 合金上部電極は 300℃以上でも銀白色を示した。300℃, 5 min で熱処理した上部電極表面 (図 3-4(b)) で、荒れが観察された。さらに 500℃, 5 min 熱処理した表面 (図 3-4(c)) は、粗くなり微小な凹凸が多数現れた。しかし、500℃, 5~30 min (図 3-4(d)) の条件では大きな変化は見られなかった。

#### (b) SEM 観察

図 3-5 に、Pt 上部電極表面の SEM 写真を示す。図 3-5(a) は、as-depo. の電極表面を示しており、上部電極作製後は粒径が数 nm~数十 nm の滑らかな組織であった。500℃, 30 min の熱処理 (図 3-5(b)) によって若干荒れた表面組織となったが、それほど大きな変化はなかった。

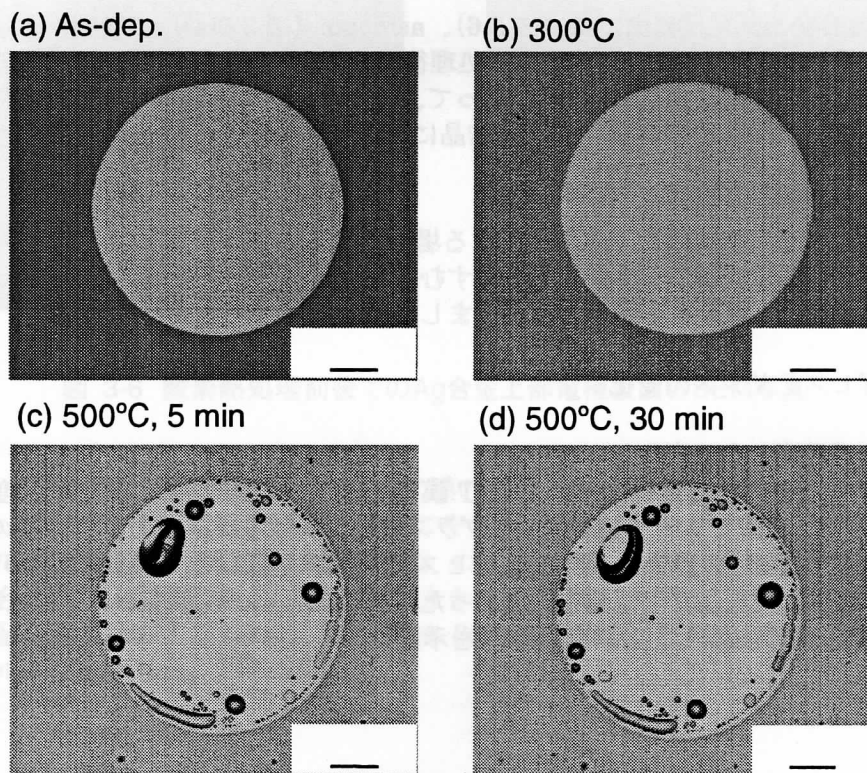


図 3-3 酸素熱処理前後でのPt上部電極表面の光学顕微鏡写真

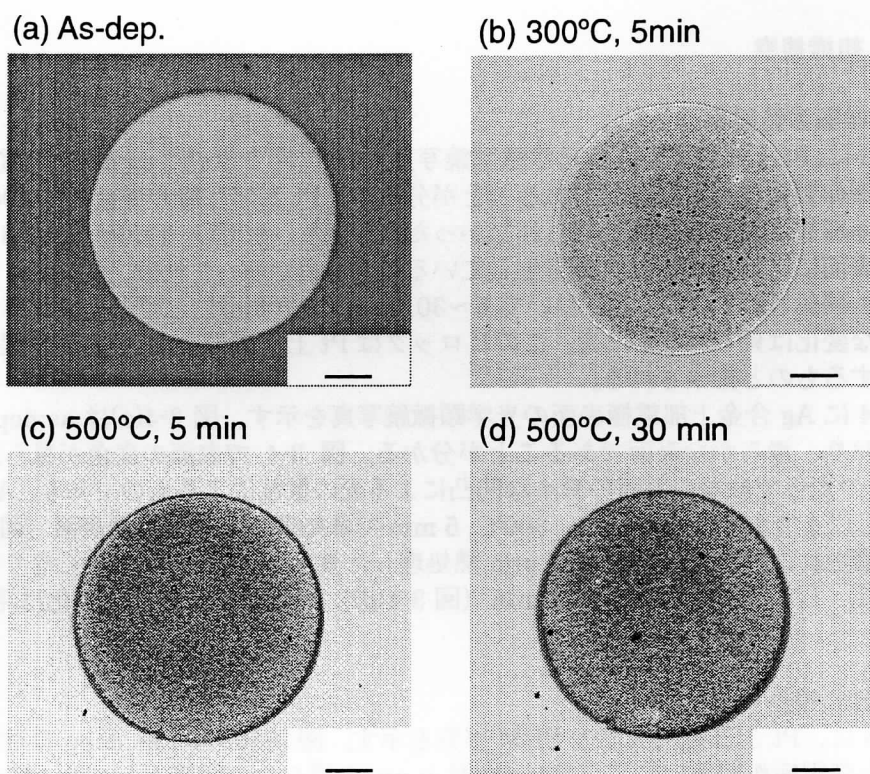


図 3-4 酸素熱処理前後でのAg合金上部電極表面の光学顕微鏡写真

一方、Ag 合金上部電極表面では（図 3-6）、as-depo.（図 3-6(a)）で粒径が数 nm～数十 nm の粒が見られた。500°C, 30 min の熱処理後では（図 3-6(b)）、結晶粒が数百 nm～数  $\mu\text{m}$  まで粗大化している様子が観察された。従って、光学顕微鏡観察で観察された電極表面の荒れは、XRD の結果と SEM 観察の結果から再結晶による結晶粒の粗大化が原因と推察される。

### 3.1.3 強誘電性

強誘電体キャパシタをメモリに応用する場合に残留分極が大きければ情報の信頼性が増し、抗電界が小さければ駆動電圧が小さくてすむ。したがって、 $P$ - $E$ ヒステリシスループは、残留分極が大きく、抗電界が小さいことが望ましい。

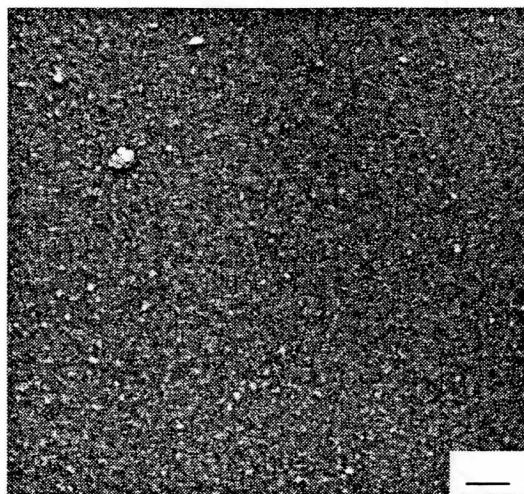
#### (a) $P$ - $E$ ヒステリシスの変化

##### (1) 熱処理温度による変化

図 3-7 に、Pt を上部電極に用いた PZT 膜の  $P$ - $E$ ヒステリシスの熱処理温度依存性を示す。as-depo.では、 $P$ - $E$ ヒステリシスはややプラス側にインプリントした。この膜の残留分極は  $28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界は  $88 \text{ kV}/\text{cm}$ （平均値）のヒステリシスを示した。熱処理温度が 300°Cまでは、ヒステリシスに大きな変化は見られなかった。400°C以上の熱処理によって抗電界は変わらないが、残留分極が減少したヒステリシスを示した。



(a) As-depo.



(b) 500°C, 30 min

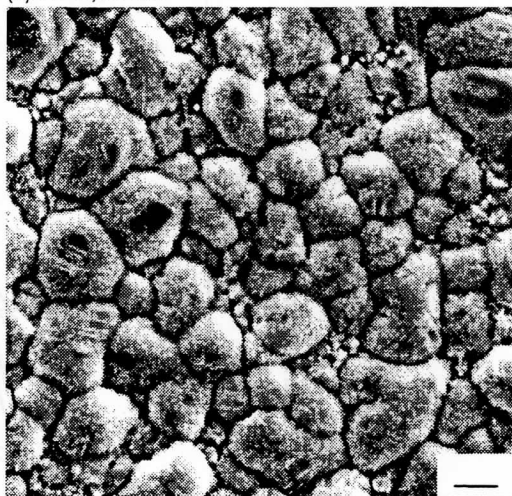
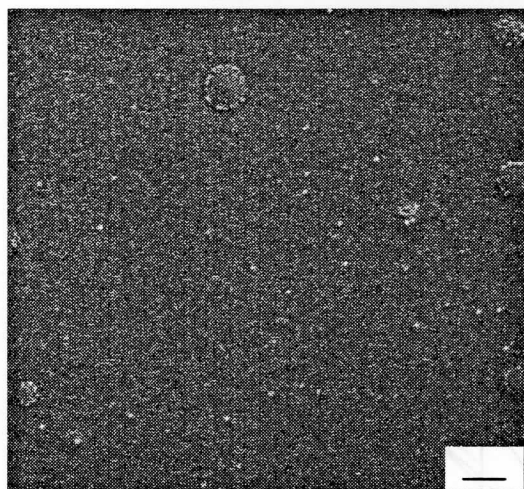


図 3-5 酸素熱処理前後でのPt上部電極表面のSEM写真

(a) As-depo.



(b) 500°C, 30 min

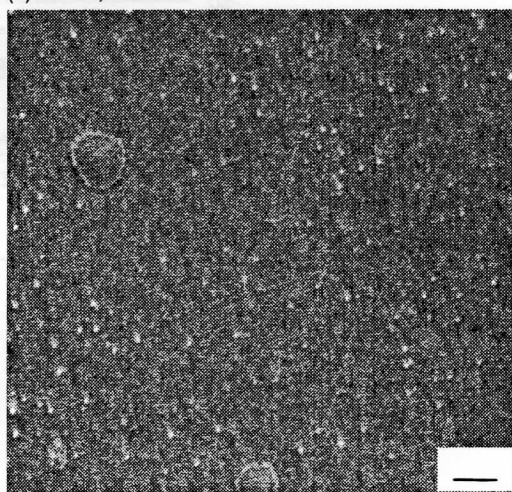


図 3-6 酸素熱処理前後でのAg合金上部電極表面のSEM写真

図 3-8 に、Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の  $P$ - $E$  ヒステリシスの熱処理温度依存性を示す。as-depo. では、Pt 上部電極の場合と同様にややプラス側にインプリントしている、残留分極が  $23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界が  $96\text{kV}/\text{cm}$  (平均値) のヒステリシスを示した。Ag 合金を上部電極に用いた場合には  $200^\circ\text{C}$  までヒステリシスに大きな変化は見られなかった。 $300^\circ\text{C}$  以上の熱処理により残留分極が減少するものの、抗電界は Pt 上部電極の場合の半分程度となり良好なヒステリシスループを示した。



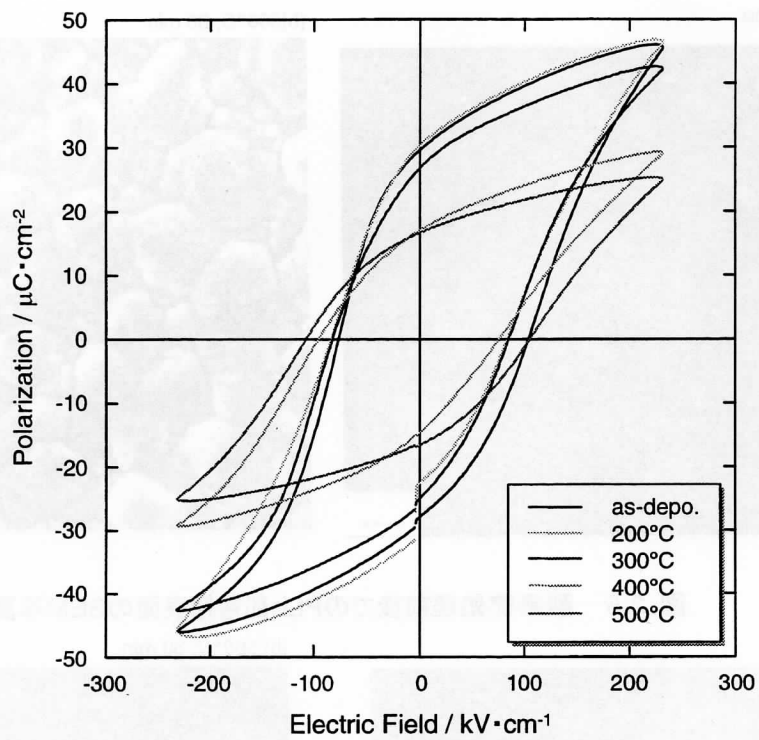


図 3-7 Ptを上部電極に用いたPZT膜のP-E ヒステリシスの酸素熱処理温度依存性

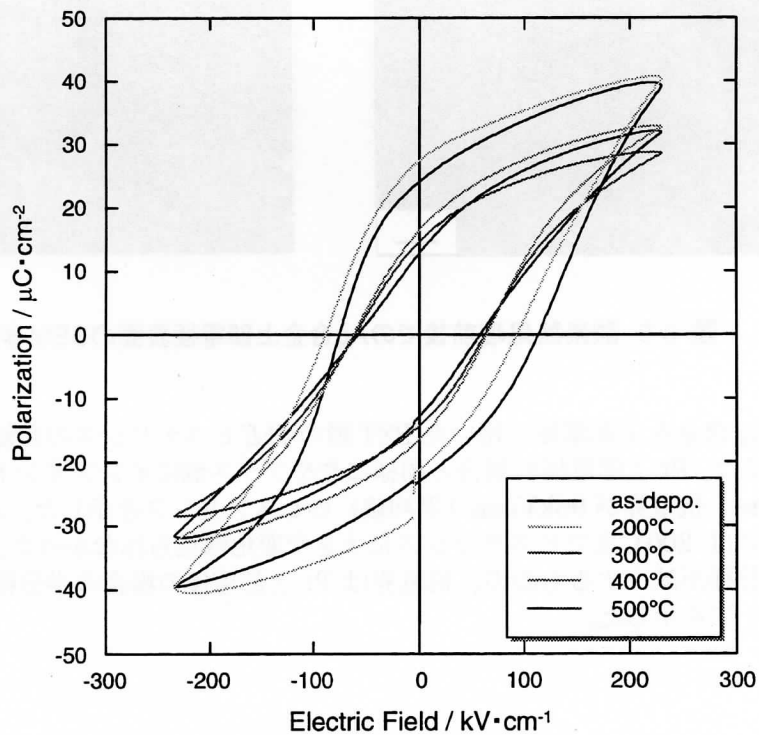


図 3-8 Ag合金を上部電極に用いたPZT膜のP-E ヒステリシスの酸素熱処理温度依存性

## (2) 熱処理時間による変化

図 3-9 および図 3-10 に、Pt および Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の  $P$ - $E$  ヒステリシスの 500℃における熱処理時間依存性を示す。どちらの上部電極の場合にも、5~30 min の範囲ではヒステリシスに変化は見られなかった。

### (b) 規格化した $P_r$ および $E_c$ の変化

$P$ - $E$  ヒステリシスから得られる残留分極  $P_r$  と抗電界  $E_c$  の熱処理温度や時間に対する変化を試料の電極面積やロット間のバラツキを極力抑え、試料間での比較をし易くするために、本研究では個々の試料における as-depo の状態を基準として規格化した値を用いて  $P_r$  および  $E_c$  の変化を評価した

ここで、 $T$  は熱処理温度あるいは時間であり、温度  $T$ ℃あるいは時間  $t$  分間で熱処理を行った試料の残留分極および抗電界をそれぞれ  $P_r(T)$ 、 $E_c(T)$  とした。

## (1) 熱処理温度による変化

図 3-11 に Pt および Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の  $P_r$  の熱処理温度依存性を示す。Pt 上部電極の場合、 $P_r$  は熱処理温度の上昇に伴い緩やかに減少し 500℃においては as-depo. の約半分となった。Ag 合金を用いた場合には、200℃から 300℃で 0.6 付近まで減少するが、その後 300℃から 500℃まではほぼ一定となった。

図 3-12 に  $E_c$  の熱処理温度依存性を示す。Pt 上部電極の場合、 $E_c$  は 500℃で若干大きくなったが熱処理温度には依存せずほぼ 1 であった。Ag 合金を用いた場合には、 $P_r$  の変化と同様に 200℃から 300℃で 0.6 付近まで減少するが、その後 300℃から 500℃まではほぼ一定となった。

Pt を上部電極に用いた場合の残留分極の減少は、抗電界に変化が見られないこと、そして組織観察の結果から Pt 上部電極のヒロックの発生により上部電極/PZT 界面で剥離が起こり、実効的な電極面積が減少したためと推察される。

Ag 合金を用いた場合における残留分極および抗電界の減少し始める温度と、組織観察で表面の荒れが観察され始めた温度が一致していることから、Ag 合金電極の組織変化と強誘電性の間に相関関係があると推察される。

## (2) 熱処理時間による変化

図 3-13 に Pt および Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の  $P_r$  の熱処理時間依存性を示す。 $P_r$  は 5 min から 30 min までどちらの電極においても変化は見られなかった。図 3-14 に  $E_c$  の熱処理時間依存性を示す。 $E_c$  も 5 min から 30 min までどちらの電極においても変化は見られなかった。したがって、500℃で 5 min ~30 min の間に電極/PZT 界面での反応や拡散などによる低誘電層などの生成は起こらなかったと推察される。

以上の酸素雰囲気中での熱処理の結果から、Ag 合金を上部電極に用いた場合には、500℃, 30 min の熱処理まで第二相を生成することなく、強誘電性を維持できることが明らかになった。

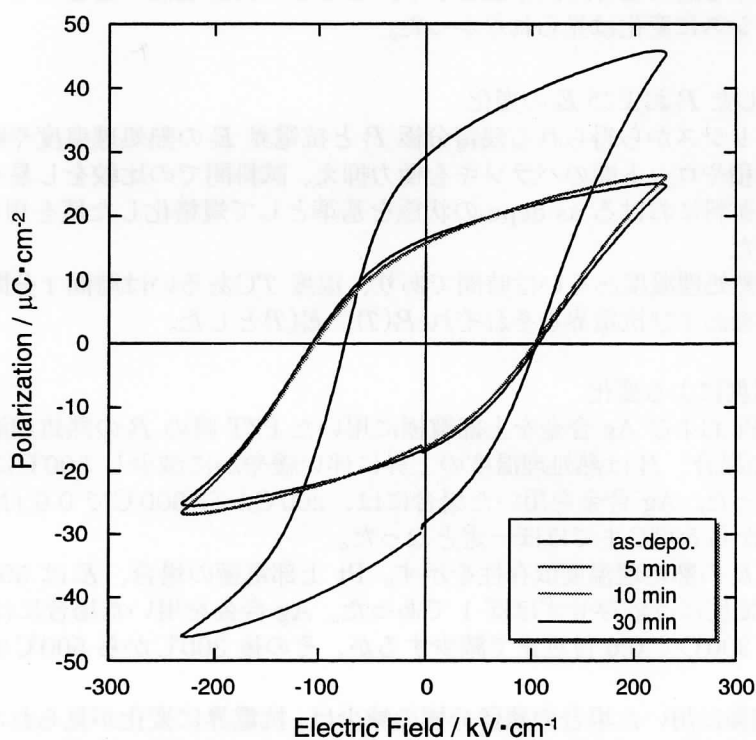


図 3-9 Ptを上部電極に用いたPZT膜のP-E ヒステリシスの酸素熱処理時間依存性

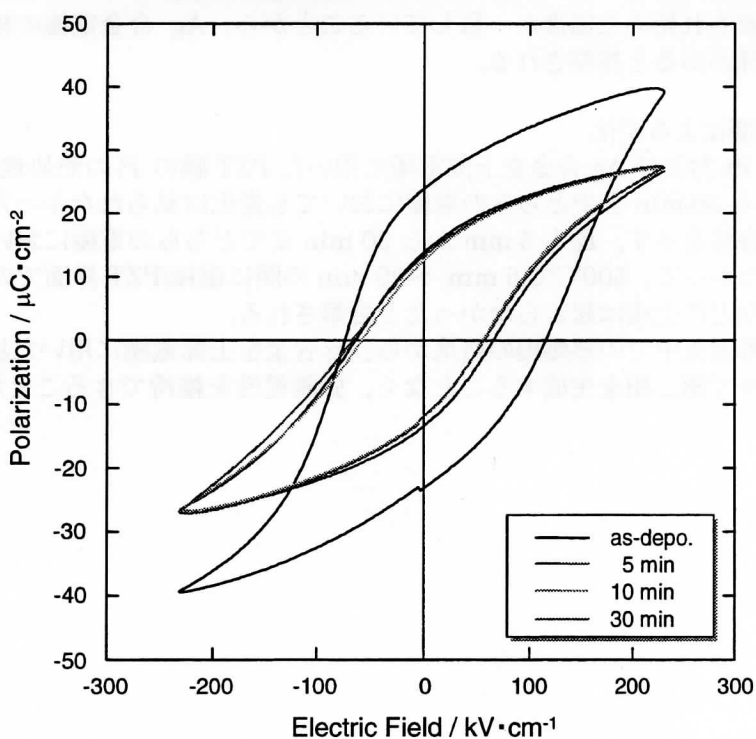


図 3-10 Ag合金を上部電極に用いたPZT膜のP-E ヒステリシスの酸素熱処理時間依存性

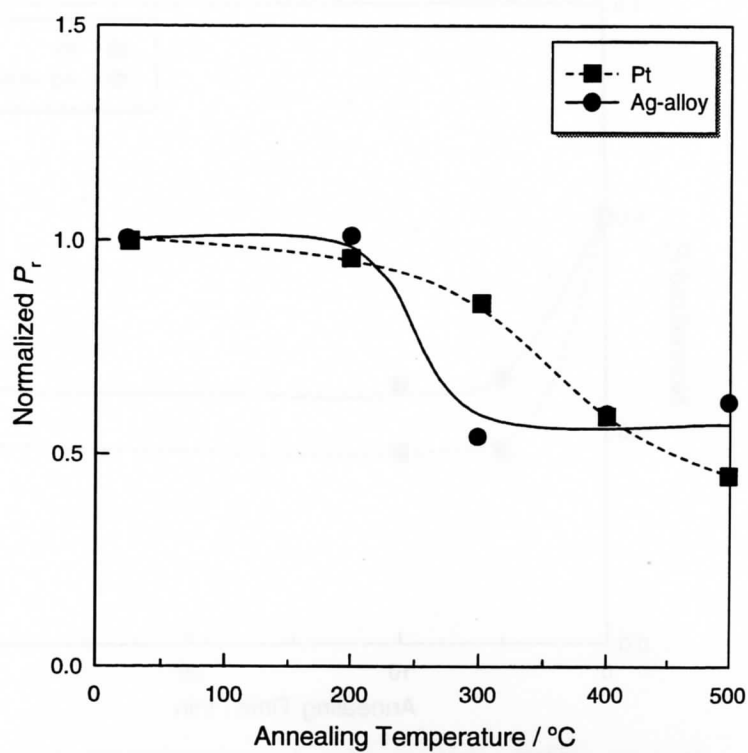


図 3-11 規格化した $P_r$ の酸素熱処理温度依存性

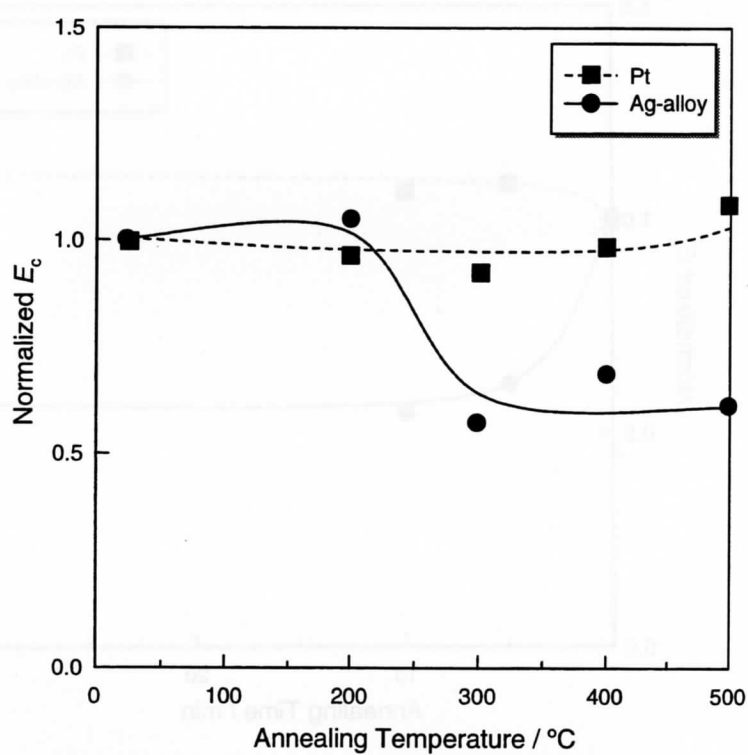


図 3-12 規格化した $E_c$ の酸素熱処理温度依存性

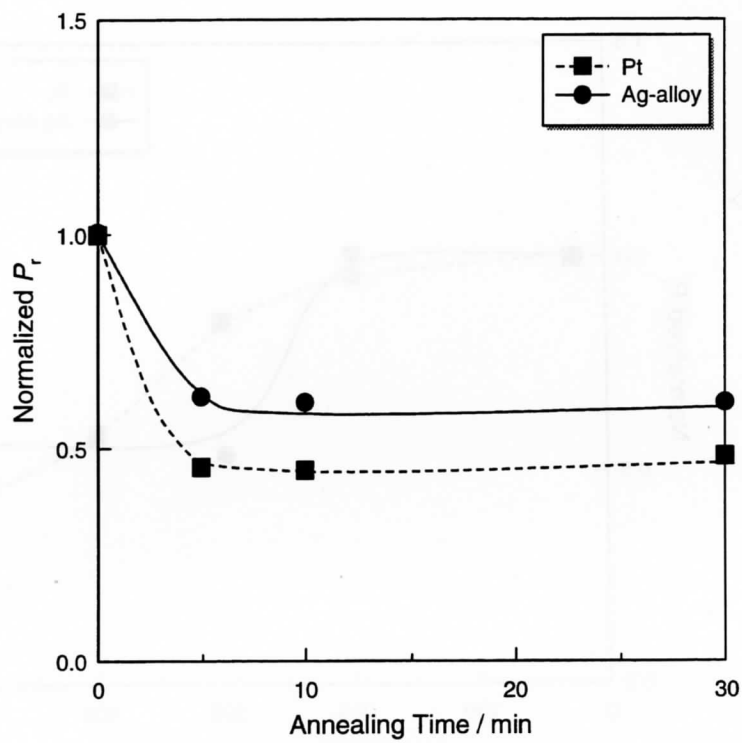


図 3-13 規格化した $P_r$ の500°Cにおける酸素熱処理時間依存性

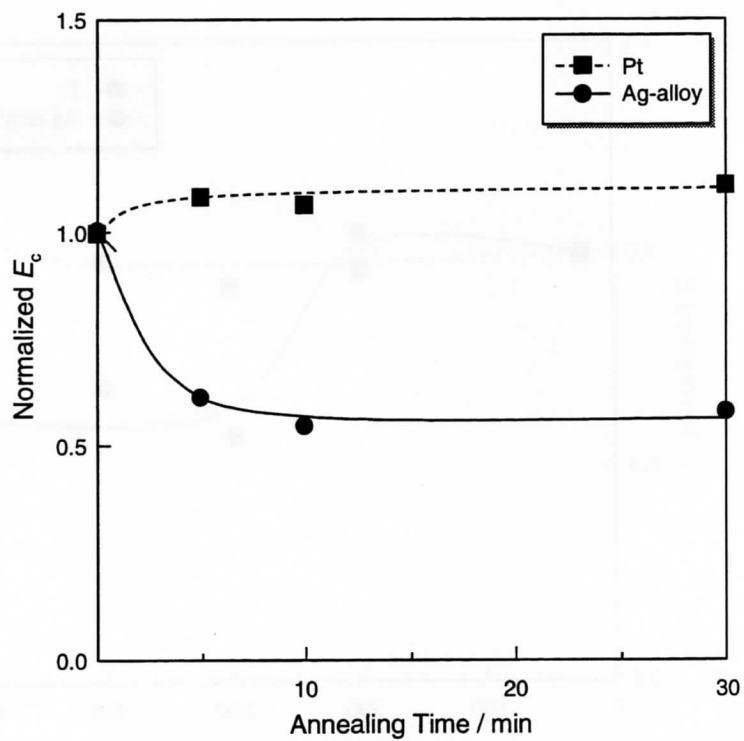


図 3-14 規格化した $E_c$ の500°Cにおける酸素熱処理時間依存性

3.2 水素熱処理による影響

水素還元雰囲気下で行われる LSI プロセスで問題となる強誘電体の水素誘起劣化の有無を確認するために、Pt および Ag 合金を上部電極とした PZT 膜を水素雰囲気 (5% $\text{H}_2$ -95% $\text{N}_2$ ) 中で熱処理を行い、その影響を調べた。

3.2.1 相の同定

図 3-15 に Pt を上部電極に用いた PZT 膜の熱処理前後での XRD 回折図形を示す。as-depo. (図 3-15(a)) の試料から作製直後の試料では、PZT、基板の Si および電極の Pt のピークが観測された。PZT は無配向のペロブスカイト構造をしていることが分かる。また、下部および上部電極の Pt は(111)配向していることが分かる。200℃では (図 3-15(b))、特に XRD 回折図形に変化はなく、300℃ (図 3-15(c)) および 350℃ (図 3-15(d)) で Pt(222)のピーク強度が増加し鋭くなっていることから、300℃以上の熱処理によって Pt 上部電極の結晶性が向上していることが分かる。どの条件においても、XRD 回折図形に新たな相によるピークが見られないことから、反応による第二相の生成はなかったと思われる。

図 3-16 に Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の熱処理前後での XRD 回折図形を示す。as-depo.(図 3-16(a)) から Ag 合金上部電極作製直後の試料からは、PZT、基板の Si、下部電極

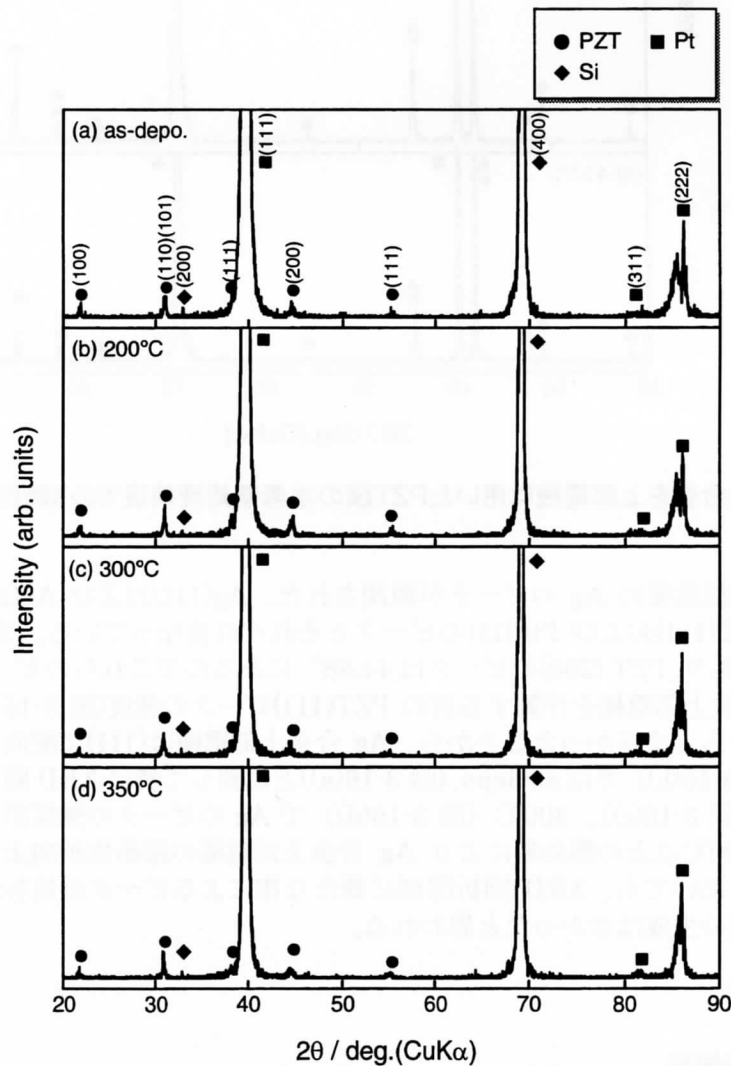


図 3-15 Ptを上部電極に用いたPZT膜の水素熱処理前後でのX線回折図形

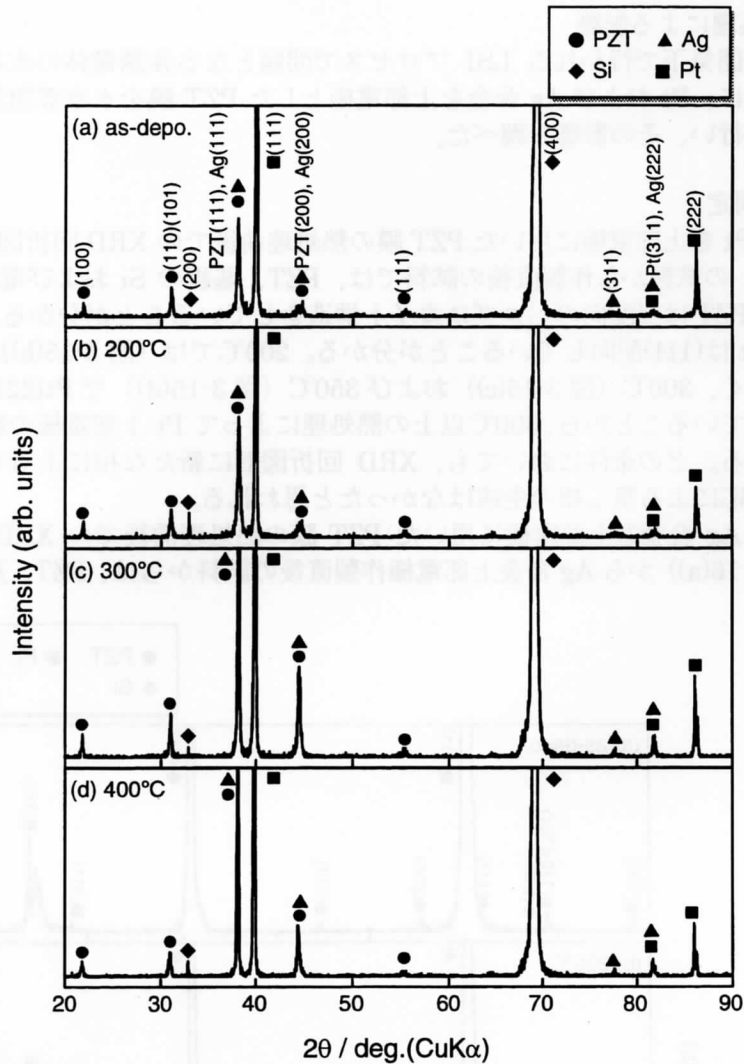


図 3-16 Ag合金を上部電極に用いたPZT膜の水素熱処理前後でのX線回折図形

の Pt および上部電極の Ag のピークが観測された。Ag(111)および Ag(222)のピークは、3.1 節と同様に PZT(111)および Pt(311)のピークとそれぞれ重なっている。また、Ag(200)のピークは  $44.28^\circ$  にあり、PZT (200)のピークは  $44.88^\circ$  にあるのでこれらのピークも重なっている。しかし、Ag 合金上部電極を作製する前の PZT(111)ピークの強度(図 3-15 (a))参照は、他のピーク強度に比べると小さかったことから、Ag 合金上部電極は(111)に配向していると推察される。200°C (図 3-16(b)) では as-depo. (図 3-16(a))と比較して特に XRD 回折図形に変化はなかった。300°C (図 3-16(c))、400°C (図 3-16(d)) で Ag のピークの強度が増加し鋭くなっていることから、300°C以上の熱処理により Ag 合金上部電極の結晶性が向上していることが分かる。どの条件においても、XRD 回折図形に新たな相によるピークが見られないことから、反応による第二相の生成はなかったと思われる。

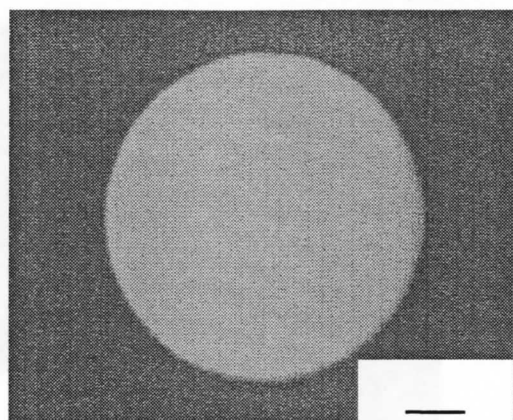
### 3.2.2 組織観察

#### (a) 光学顕微鏡観察

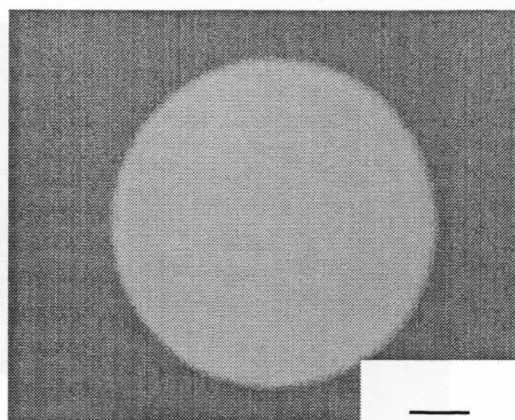
図 3-17 に Pt 上部電極表面の光学顕微鏡写真を示す。as-depo. (図 3-17(a))から 200°C (図 3-17(b)) まで表面形態に大きな変化は見られなかった。しかし、300°C (図 3-17(c)) の熱処理によって半数以上の Pt 上部電極/PZT が Pt 下部電極界面から剥離した。この剥離は高温にな



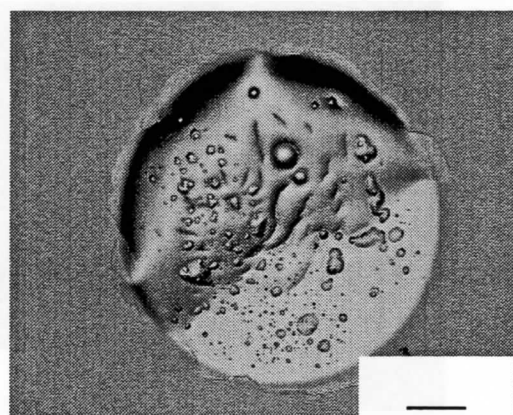
(a) As-depo.



(b) 200°C



(c) 300°C



(d) 400°C

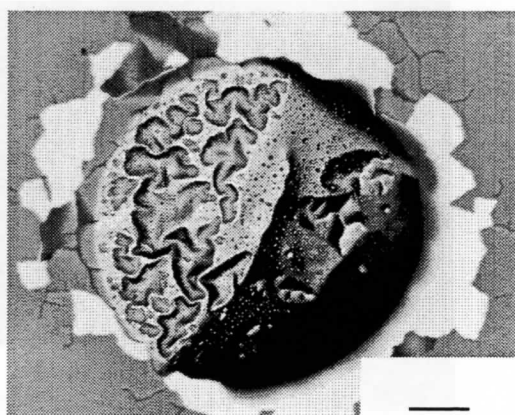


図 3-17 水素熱処理前後でのPt上部電極表面の光学顕微鏡写真

るほど顕著となり、400°C (図 3-17(d)) ではほぼ全ての電極が剥離してしまった。

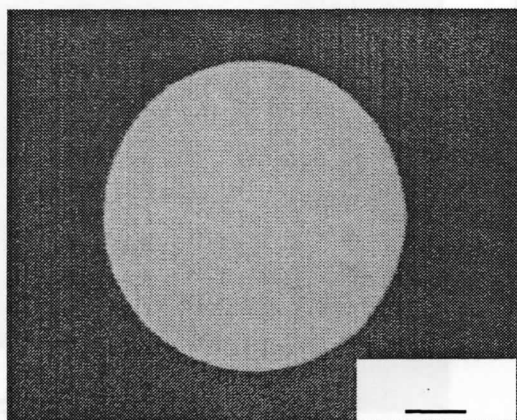
図 3-18 に Ag 合金上部電極表面の光学顕微鏡写真を示す。as-depo. (図 3-18(a)) と比べ 200°C (図 3-18(b)) では、表面形態に変化は見られなかった。300°C (図 3-18(c)) で上部電極表面に荒れが観察された。しかし、400°C (図 3-18(d)) で熱処理を行っても 300°C で熱処理を行った表面と大きな変化は見られなかった。300°C 以上で表面の変色が見られるが、これも 3.1 節で述べたように Ag 合金の変色ではなく表面の微小な凹凸による光の散乱である。

#### (b) SEM 観察

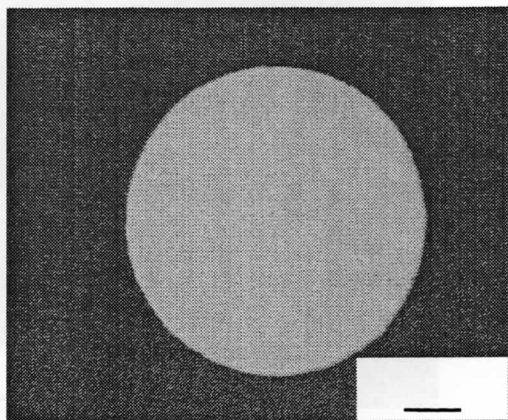
図 3-19 に Pt 上部電極表面の SEM 写真を示す。as-depo. (図 3-19(a)) で表面に観察される粒径が約 1~3  $\mu\text{m}$  の組織は、Pt 上部電極下の PZT 膜の結晶粒である。Pt 上部電極表面は粒径が小さい滑らかな組織であったことが確認できる。400°C (図 3-19(b)) の熱処理後でもそれほど大きな変化は確認されなかった。

図 3-20 に Ag 合金上部電極表面の SEM 写真を示す。Ag 合金上部電極表面も、as-depo. (図 3-20(a)) で粒径が数 nm~数十 nm であり滑らかであった。図 3-20(a) の表面の大きな組織は、Pt 同様 PZT の結晶粒の形状が観察されたものである。しかし、400°C (図 3-20(b)) の熱処理後では、Ag 合金の粒状の結晶粒が数百 nm~数  $\mu\text{m}$  まで粗大化している様子が観察された。

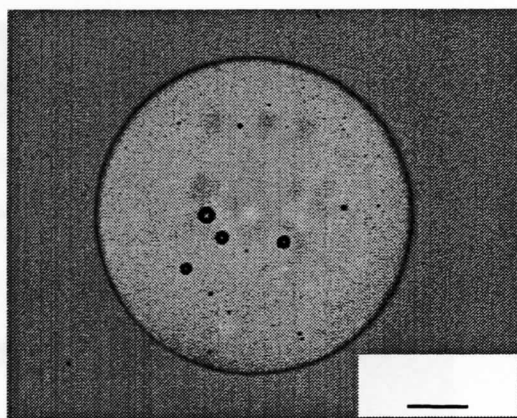
(a) As-depo.



(b) 200°C



(c) 300°C



(d) 400°C

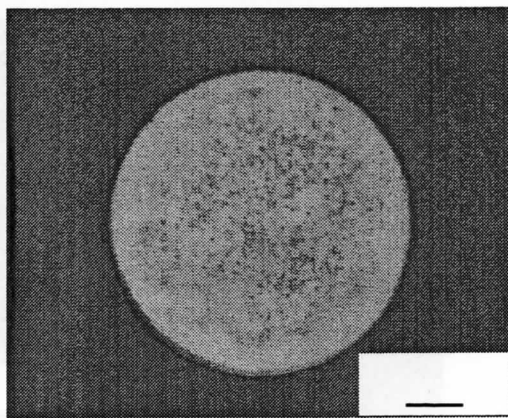
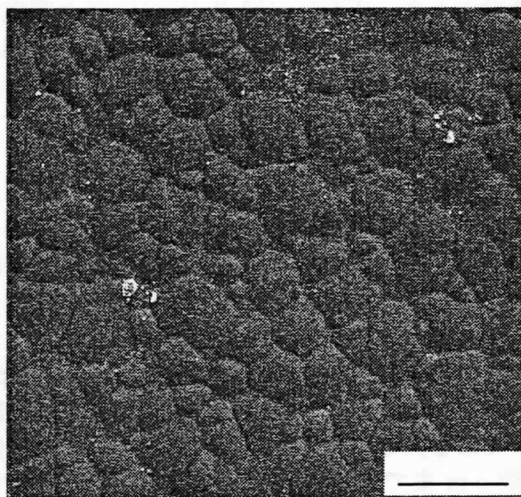


図 3-18 水素熱処理前後でのAg合金上部電極表面の光学顕微鏡写真

(a) As-depo.



(b) 400°C

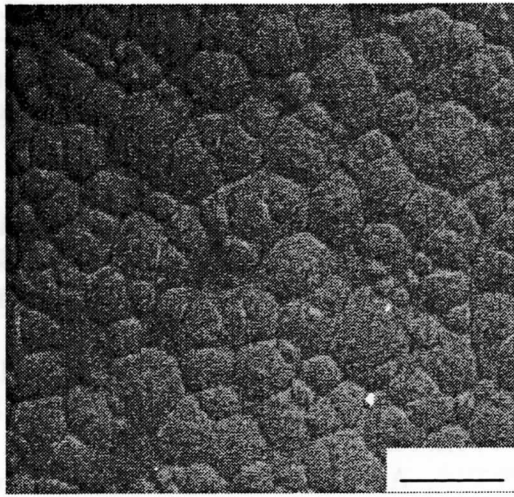
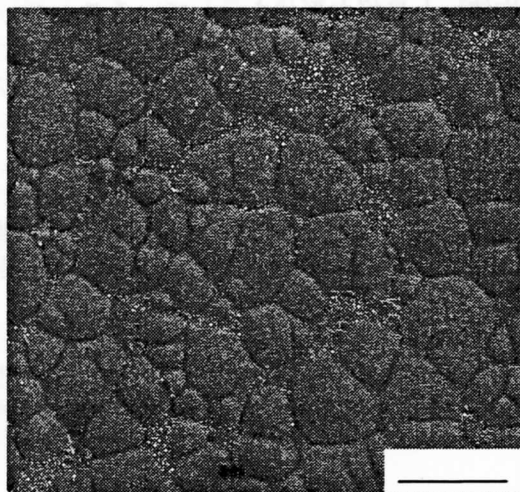


図 3-19 水素熱処理前後でのPt上部電極表面のSEM写真

(a) As-depo.



(b) 400°C

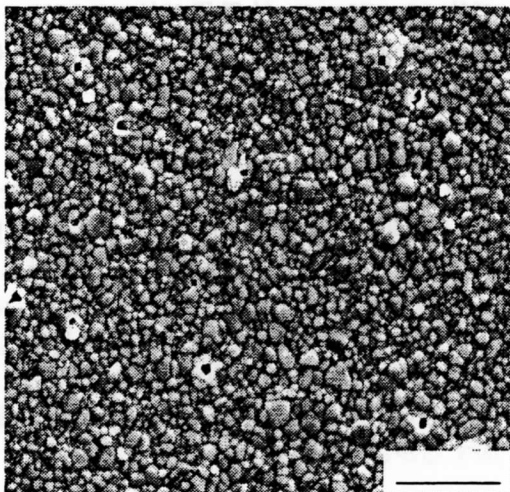
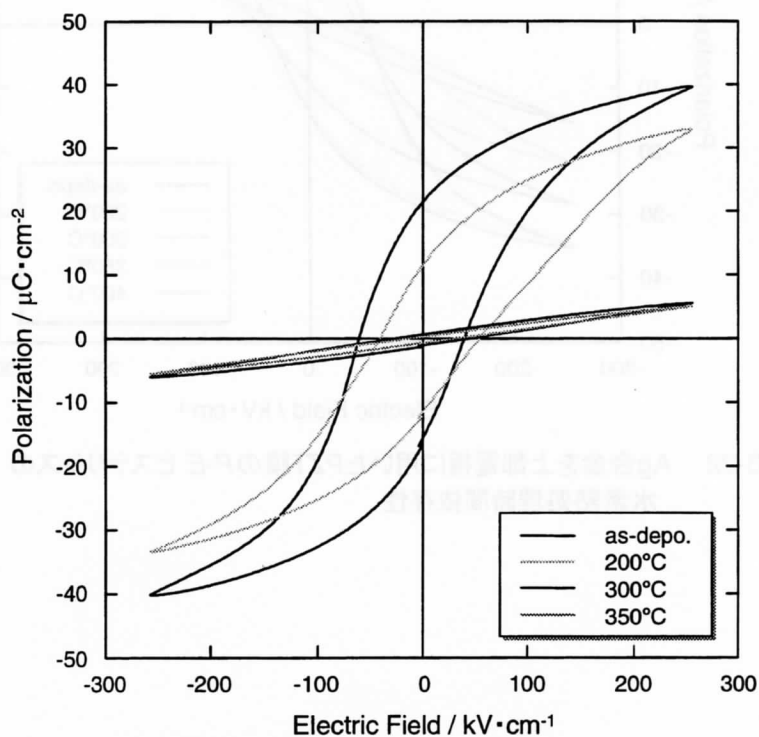


図 3-20 水素熱処理前後でのAg合金上部電極表面のSEM写真

### 3.2.3 強誘電性

#### (a) $P$ - $E$ ヒステリシスの変化

図 3-21 に Pt を上部電極に用いた PZT 膜の  $P$ - $E$  ヒステリシスの熱処理温度依存性を示す。as-depo. のヒステリシスはややマイナス側にインプリントしているが、残留分極が約  $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界が約  $50 \text{ kV}/\text{cm}$  (平均値) と良好な形状を示していることが分かる。このインプリントは、PZT の結晶化の過程で導入されたと推察される<sup>72)</sup>。しかし、 $200^\circ\text{C}$  の熱処理によって残留分極が減少し、さらにヒステリシスループの形状が劣化していることが分かる。また、

図 3-21 Ptを上部電極に用いたPZT膜の $P$ - $E$  ヒステリシスの水素熱処理温度依存性

300℃以上の熱処理では、強誘電性を失っていることが分かる。  
 図 3-22 に Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の  $P$ - $E$  ヒステリシスの熱処理温度依存性を示す。  
 Pt の場合と同様に as-depo. のヒステリシスはマイナス側にインプリントしているが、残留分極が約  $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界が約  $47 \text{ kV}/\text{cm}$  (平均値) と良好な形状を示していることが分かる。  
 Ag 合金を上部電極に用いた場合は、200℃までヒステリシスに大きな変化は見られなかった。  
 300℃以上の熱処理により残留分極が減少するものの、350℃まで強誘電性を有していた。

(b) 規格化した  $P_r$  および  $E_c$  の変化

図 3-23 に Pt および Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の  $P_r$  の熱処理温度依存性を示す。  
 Pt 上部電極の場合には、熱処理温度の上昇に伴い急激に  $P_r$  が減少し、300℃の熱処理によりほぼ零となることが分かる。それに対して Ag 合金上部電極の場合では、200℃の熱処理では  $P_r$  は減少せず、300℃以上で減少していることが分かる。

図 3-24 に、Pt および Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の  $E_c$  の熱処理温度依存性を示す。  
 Pt 上部電極の場合、200℃の熱処理では  $E_c$  に変化はみられないが、300℃以上の熱処理で減少することが分かる。Ag 合金上部電極の場合では、熱処理温度が 200℃および 300℃で若干増加するが、350℃以上で減少している。

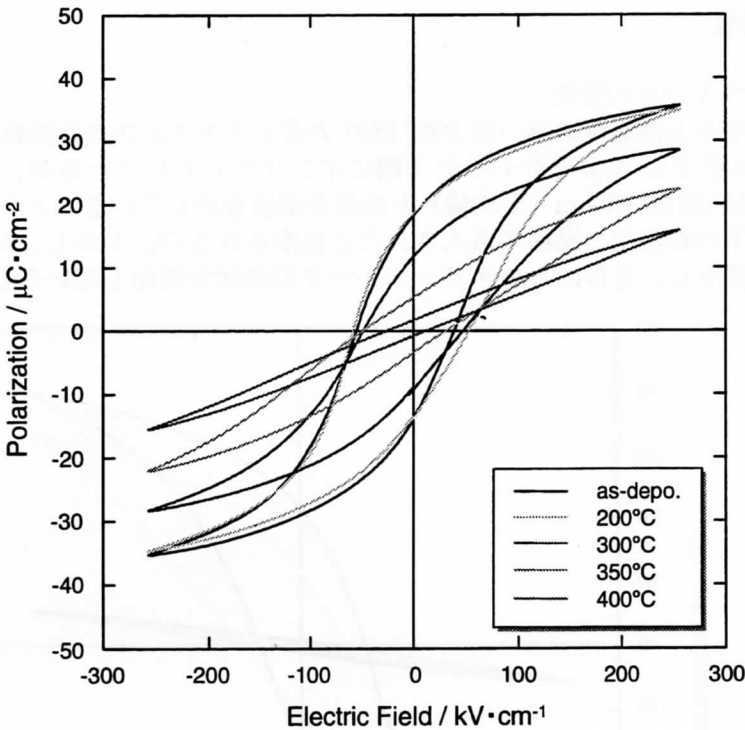


図 3-22 Ag合金を上部電極に用いたPZT膜の $P$ - $E$  ヒステリシスの水素熱処理時間依存性

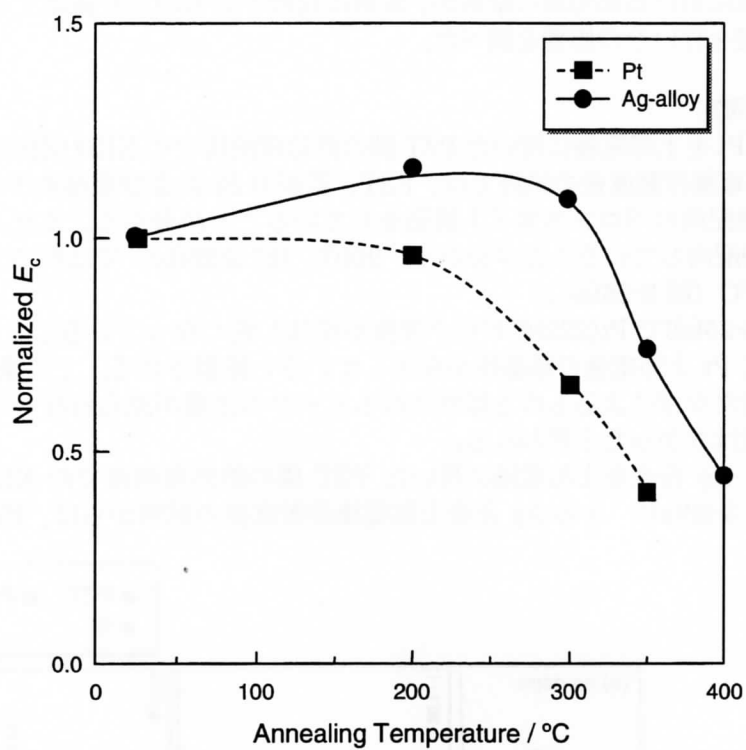


図 3-23 規格化した $P_r$ の水素熱処理温度依存性

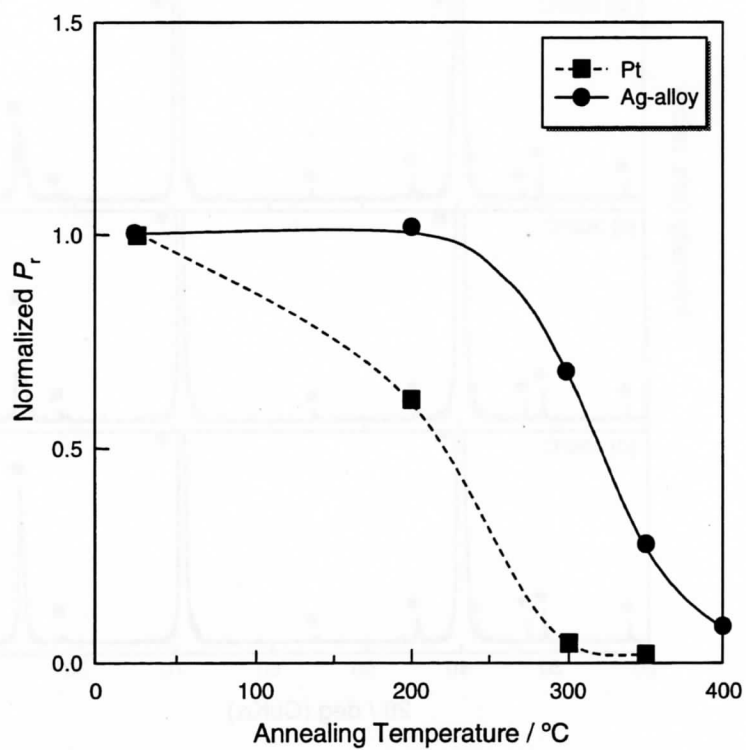


図 3-24 規格化した $E_c$ の水素熱処理温度依存性



### 3.3 窒素熱処理による影響

水素雰囲気における熱処理の結果が、水素に起因するものかを確認するために窒素雰囲気における熱処理を行いその影響を調べた。

#### 3.3.1 相の同定

図 3-25 に Pt を上部電極に用いた PZT 膜の熱処理前後での XRD 回折図形を示す。図 3-25(a) から Pt 上部電極作製直後の試料では、PZT、基板の Si および電極の Pt のピークが観測された。PZT は無配向のペロブスカイト構造をしていることが分かる。また、下部および上部電極の Pt は(111)配向していることが分かる。200℃ (図 3-25(b)) では特に XRD 回折図形に変化はなく、300℃ (図 3-25(c))、

400℃(図 3-25(d))で Pt(222)のピーク強度が増加し鋭くなっていることから、300℃以上の熱処理によって Pt 上部電極の結晶性が向上していると推察される。どの条件においても、XRD 回折図形に新たな相によるものと推察されるピークの出現が見られないことから、反応による第二相の生成はなかったと思われる。

図 3-26 に Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の熱処理前後での XRD 回折図形を示す。as-depo. (図 3-26(a)) から Ag 合金上部電極作製直後の試料からは、PZT、基板の Si、下部

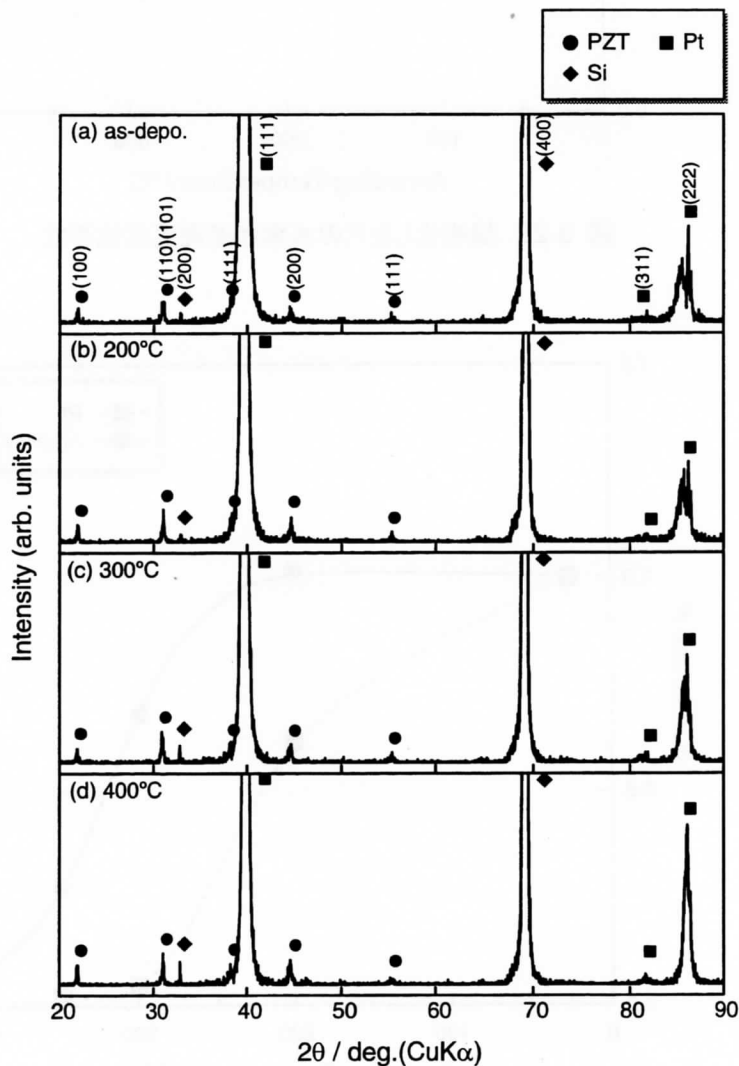


図3-25 Ptを上部電極に用いたPZT膜の窒素熱処理前後でのX線回折図形

電極の Pt および上部電極の Ag のピークが観測された。3.2 節と同様に Ag(111)、Ag(200)および Ag(222)のピークは PZT(111)、PZT (200)および Pt(311)のピークとそれぞれ重なっている。また、Ag 合金上部電極は(111)に配向している。200℃ (図 3-26(b))では as-depo. (図 3-26(a))と比較して特に XRD 回折図形に変化はなかった。300℃ (図 3-26(c))、400℃ (図 3-26(d))で Ag のピークの強度が増加し鋭くなっていることから、300℃以上の熱処理により Ag 合金上部電極の結晶性が向上していると推察される。どの条件においても、XRD 回折図形に新たな相によるピークが見られないことから、反応による第二相の生成はなかったと思われる。

### 3.3.2 組織観察

#### (a) 光学顕微鏡観察

図 3-27 に、Pt 上部電極表面の光学顕微鏡写真を示す。Pt 上部電極の場合には 300℃ (図 3-27(a))まで表面形態に大きな変化は見られなかった。しかし、熱処理温度が 350℃で電極表面にヒロックが発生し始め、400℃ (図 3-27(d))では表面全体にヒロックが発生した。

図 3-28 に、Ag 合金上部電極表面の光学顕微鏡写真を示す。Ag 合金上部電極の場合には、300℃ (図 3-28(a))で上部電極表面に荒れが観察された。しかし、400℃ (図 3-28(d))で熱処理を行っても 300℃で熱処理を行った表面と大きな変化は見られなかった。図 3-27 で表面

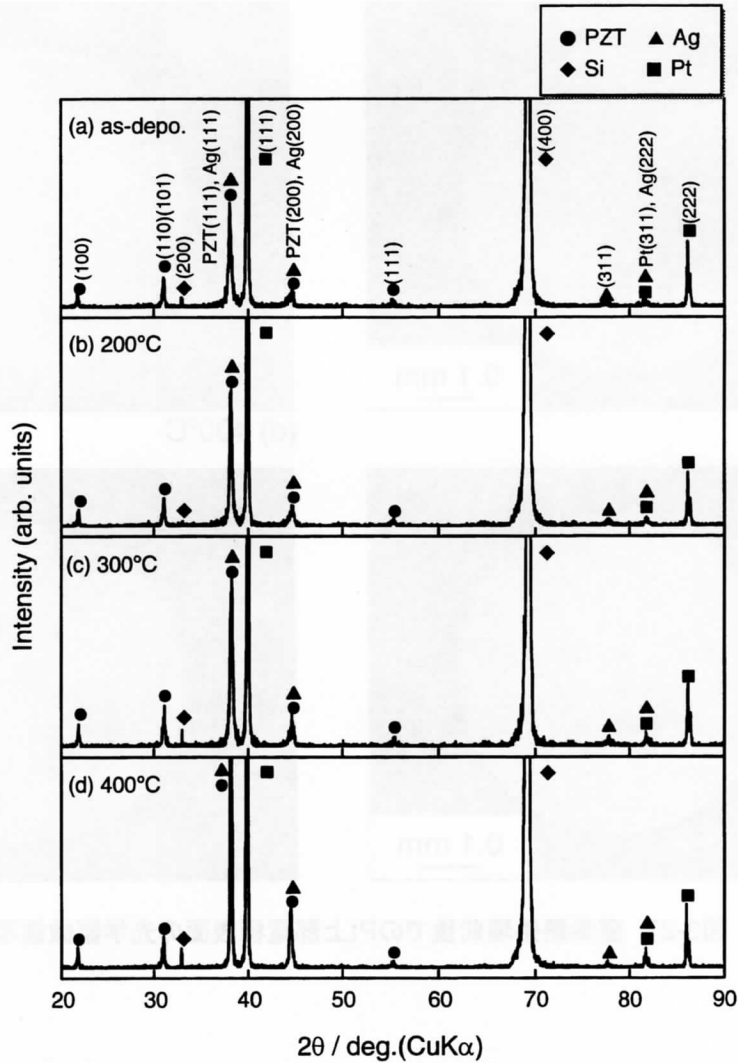


図3-26 Ag合金を上部電極に用いたPZT膜の窒素熱処理前後でのX線回折図形



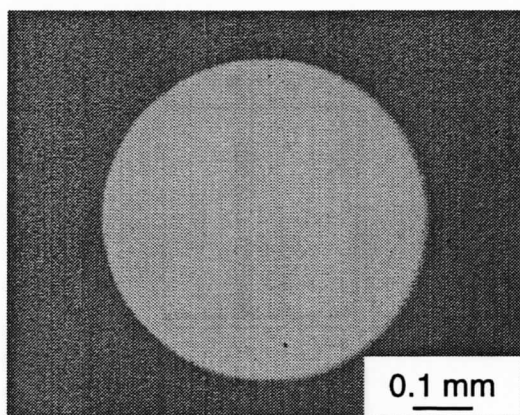
の変色が見られるが、これも 3.1 節で述べたように Ag 合金の変色ではなく表面の微小な凹凸による光の散乱である。

(b) SEM 観察

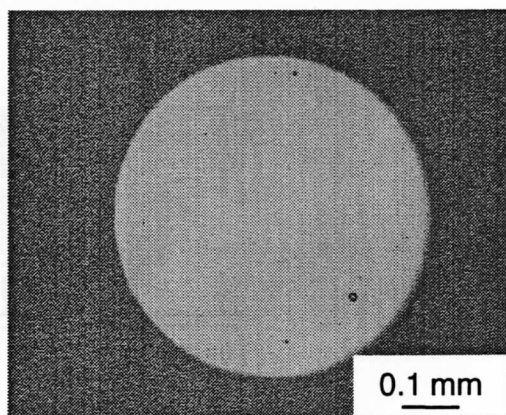
図 3-29 に Pt 上部電極表面の SEM 写真を示す。as-depo. (図 3-29(a)) で粒径が小さく滑らかであったことが確認できる。400℃ (図 3-29(d)) の熱処理後に電極表面の結晶粒が若干大きくなり、直径が  $2\sim 3\mu\text{m}$  のヒロックの発生が確認できる。

図 3-30 に Ag 合金上部電極表面の SEM 写真を示す。as-depo. (図 3-30(a)) で粒径が数 nm ～数十 nm であり滑らかであった。図 3-30(a)の表面の大きな組織は、PZT の結晶粒である。しかし、400℃ (図 3-30(b)) の熱処理後では、結晶粒が数百 nm ～数  $\mu\text{m}$  まで粗大化している様子が観察された。

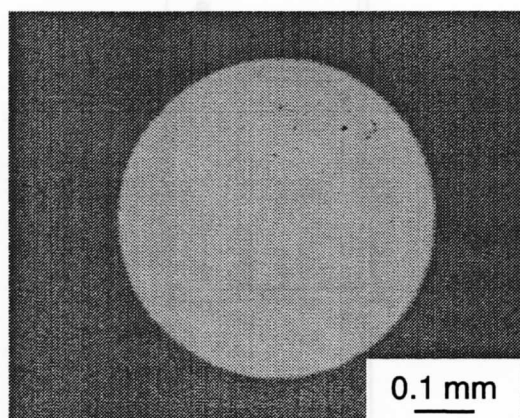
(a) As-depo.



(b) 200℃



(c) 300℃



(d) 400℃

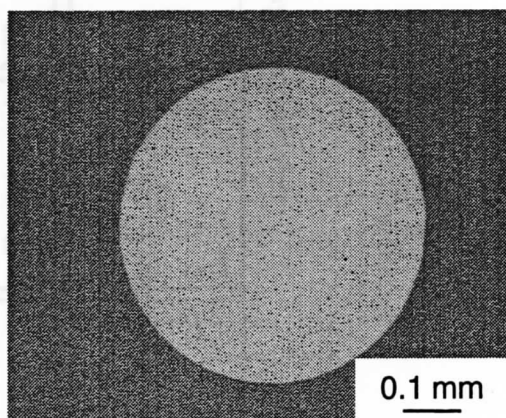
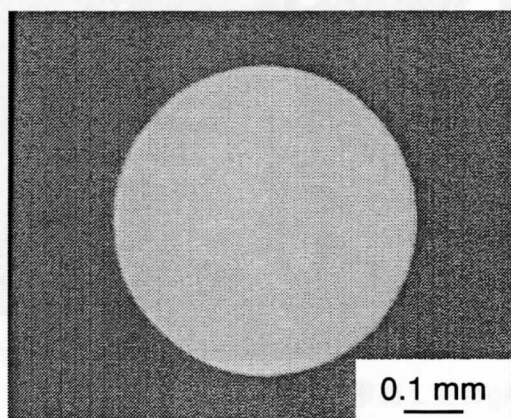
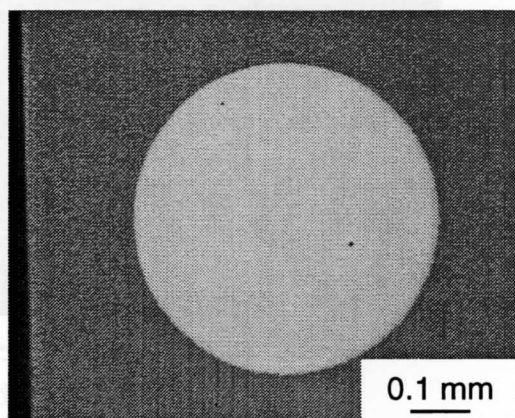


図3-27 窒素熱処理前後でのPt上部電極表面の光学顕微鏡写真

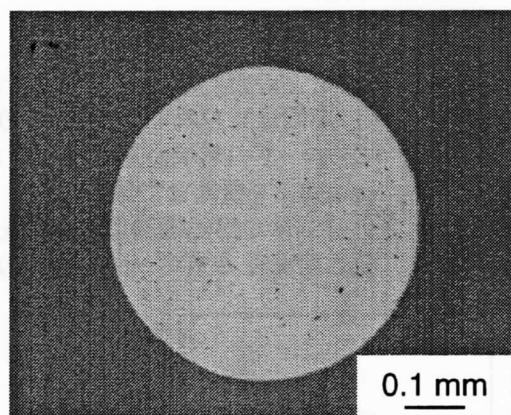
(a) As-depo.



(b) 200°C



(c) 300°C



(d) 400°C

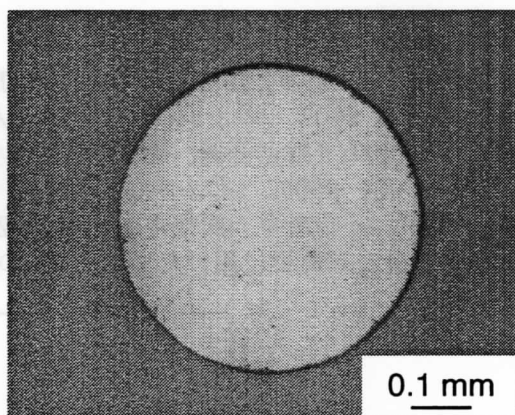
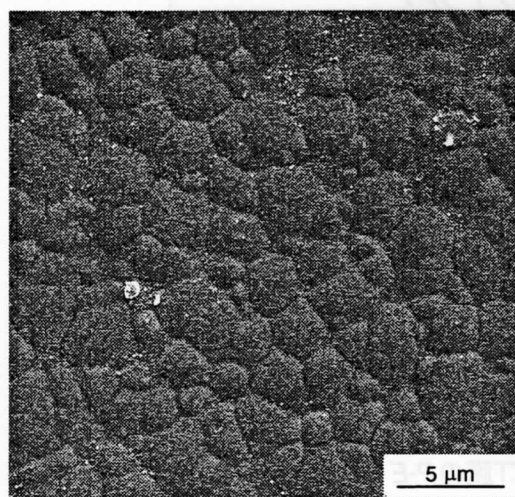


図3-28 窒素熱処理前後でのAg合金上部電極表面の光学顕微鏡写真

(a) As-depo.



(b) 400°C

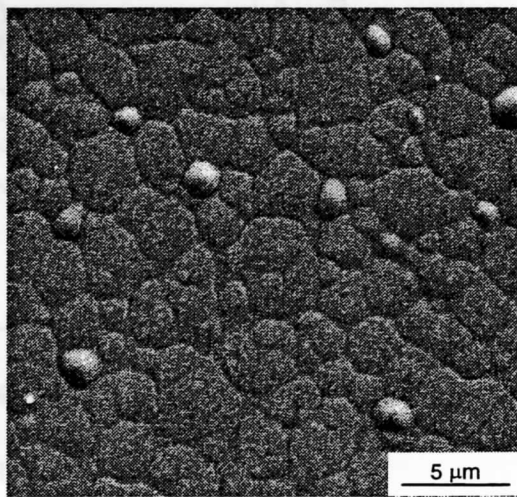
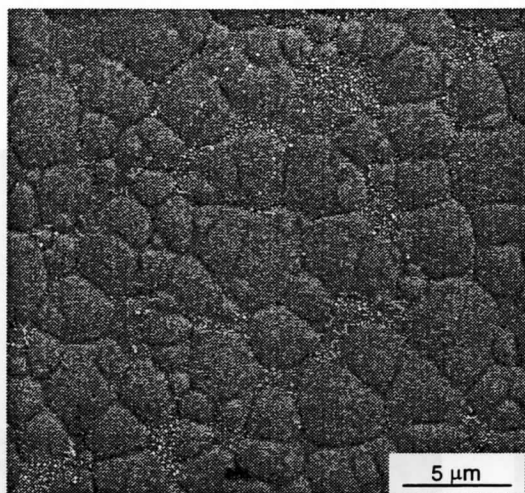


図3-29 窒素熱処理前後でのPt上部電極表面のSEM写真

(a) As-depo.



(b) 400°C

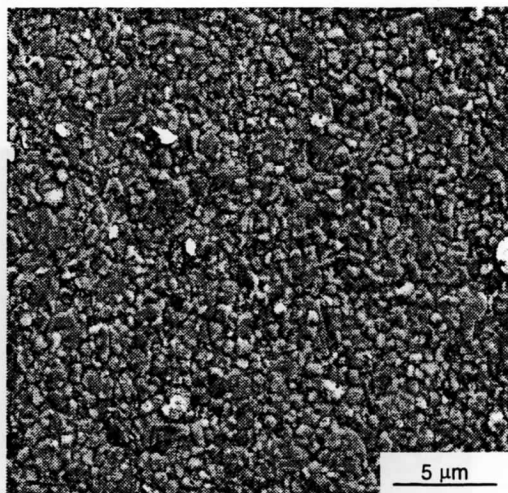
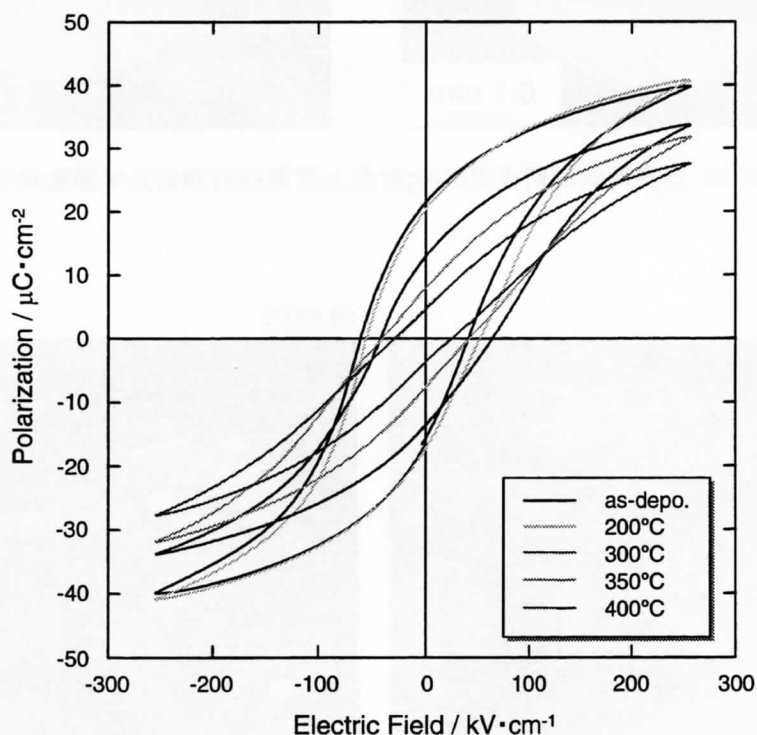


図3-30 窒素熱処理前後でのAg合金上部電極表面のSEM写真

### 3.3.3 強誘電性

#### (a) $P$ - $E$ ヒステリシスの変化

図 3-31 に Pt を上部電極に用いた PZT 膜の  $P$ - $E$  ヒステリシスの熱処理温度依存性を示す。熱処理温度 200°C (図 3-31(b)) ではほとんどヒステリシスに変化は見られなかった。300°C (図 3-31(c)) 以上で残留分極、抗電界共に減少し、ヒステリシスループの形状が細くなっていくことが分かる。400°C (図 3-31(d)) では、残留分極が as-depo. の 1/4 程度まで減少した。図 3-32 に Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の  $P$ - $E$  ヒステリシスの熱処理温度依存性を示す。Ag 合金を上部電極に用いた場合も Pt の場合と同様に、熱処理温度 200°C (図 3-32(b)) では

図3-31 Ptを上部電極に用いたPZT膜の $P$ - $E$  ヒステリシスの窒素熱処理温度依存性

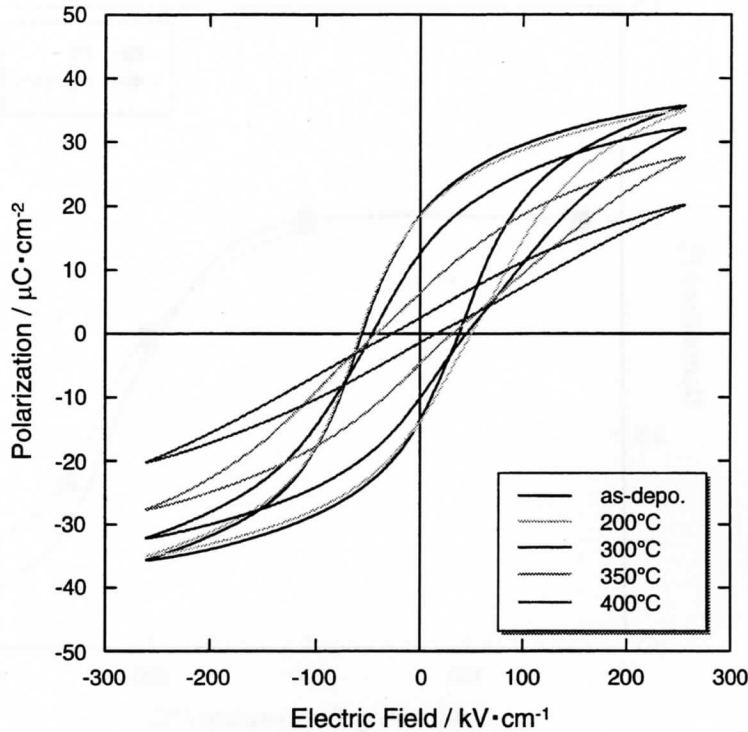


図3-32 Ag合金を上部電極に用いたPZT膜の*P-E* ヒステリシスの窒素熱処理時間依存性

ほとんどヒステリシスに変化は見られず、熱処理 温度が 300℃以上 (図 3-32(c)) で残留分極が減少し、ヒステリシスループの形状が細くなった。400℃ (図 3-32(d)) では、強誘電性が劣化し、常誘電的なループ形状を示した。

(b) 規格化した  $P_r$  および  $E_c$  の変化

図 3-33 に Pt および Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の  $P_r$  の熱処理温度依存性を示す。 $P_r$  は Pt および Ag 合金上部電極の場合共に、熱処理温度が 300℃以上で緩やかに減少するほぼ同じ挙動を示し、二つのプロットが重なった。

図 3-34 に Pt および Ag 合金を上部電極に用いた PZT 膜の  $E_c$  の熱処理温度依存性を示す。図 3-34 から  $E_c$  は Pt および Ag 合金上部電極の場合共に、熱処理温度が 200℃および 300℃で若干増加するが、350℃以上で減少するほぼ同じ挙動を示した。 $E_c$  に関しても二つのプロットが重なった。

窒素熱処理による  $P-E$  ヒステリシスの変化の結果 (図 3-31~34) から、窒素雰囲気での  $P-E$  ヒステリシスの変化は、上部電極材料に依存せずほぼ同じ挙動を示した。したがって、窒素熱処理での 300℃以上における  $P-E$  ヒステリシスの劣化は、上部電極材料の種類に起因しないと推察される。窒素熱処理での劣化の原因として、電極/PZT 界面での反応や拡散、また表面形態の変化、などが推察される。しかし、これらの影響については不明である。そこで、次に無電極熱処理を行い上部電極による影響を評価した。

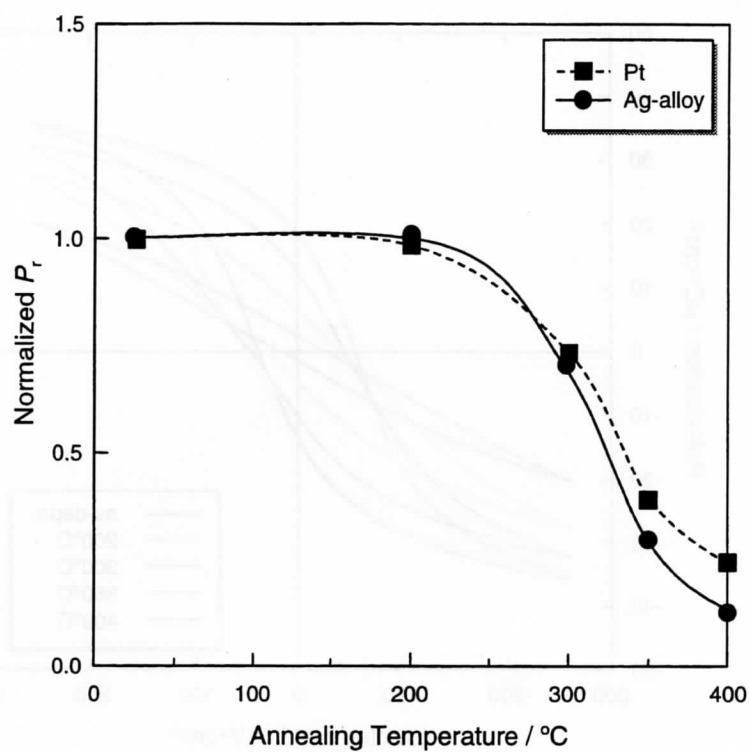


図3-33 規格化した $P_r$ の窒素熱処理時間依存性

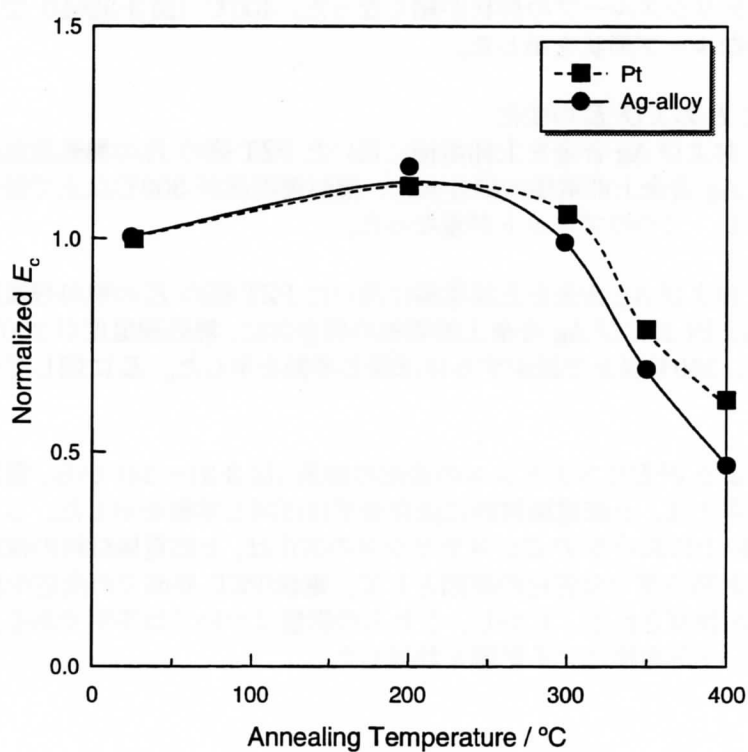


図3-34 規格化した $E_c$ の窒素熱処理時間依存性



### 3.4 無電極熱処理の影響

水素および窒素雰囲気での熱処理による強誘電性への影響が、上部電極に起因するものであるのか確認するために次のような熱処理を行った。まず、上部電極を作製する前の結晶化した PZT/Pt/TiON<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si を酸素、水素および窒素熱処理した。その後、上部電極を作製し *P-E* ヒステリシスを測定し評価した。

#### 3.4.1 相の同定

図 3-35 に(a) as-depo.、(b) 200°C、(c) 350°C、(d) 400°Cの条件で酸素雰囲気における無電極熱処理を行った試料の XRD 回折図形を示す。いずれの条件においても PZT、基板の Si および下部および上部電極の Pt のピーク以外は観測されず、XRD 回折図形に大きな変化は見られなかった。このことから熱処理による第二相の生成あるいは、PZT 膜の劣化等はなかったものと推察される。

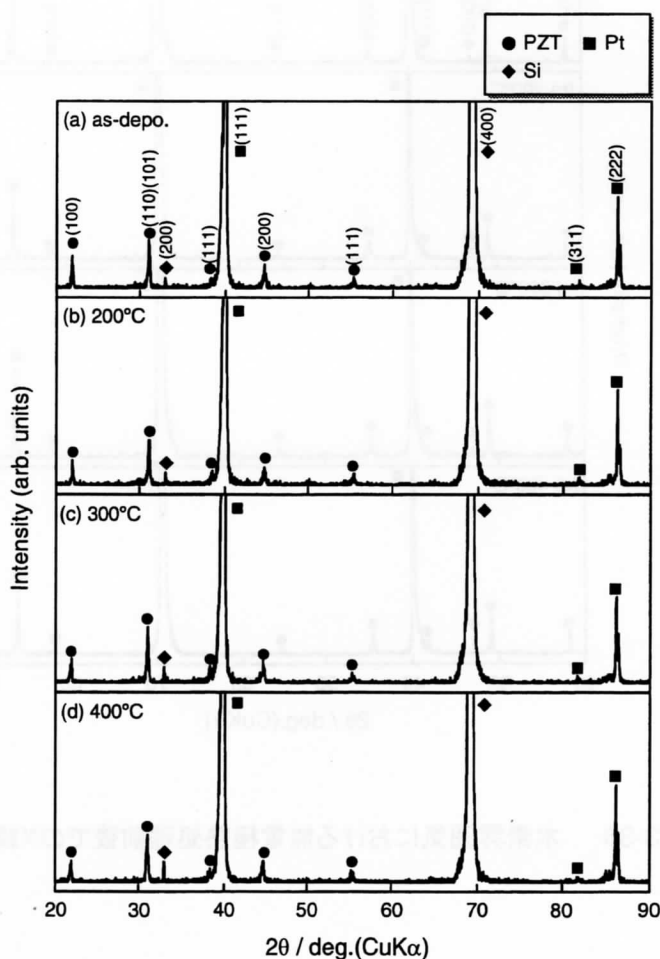


図 3-35 酸素雰囲気における 無電極熱処理前後でのX線回折図

図 3-36 および図 3-37 に(a) as-depo.、(b) 200℃、(c)350℃、(d)400℃の条件で水素および窒素雰囲気における無電極熱処理を行った試料の XRD 回折図形をそれぞれ示す。酸素雰囲気における結果と同様に、いずれの雰囲気においても XRD 回折図形に大きな変化はなかった。従って、いずれの雰囲気における場合も第二相の生成や PZT 膜の劣化等はなかったものと推察される。

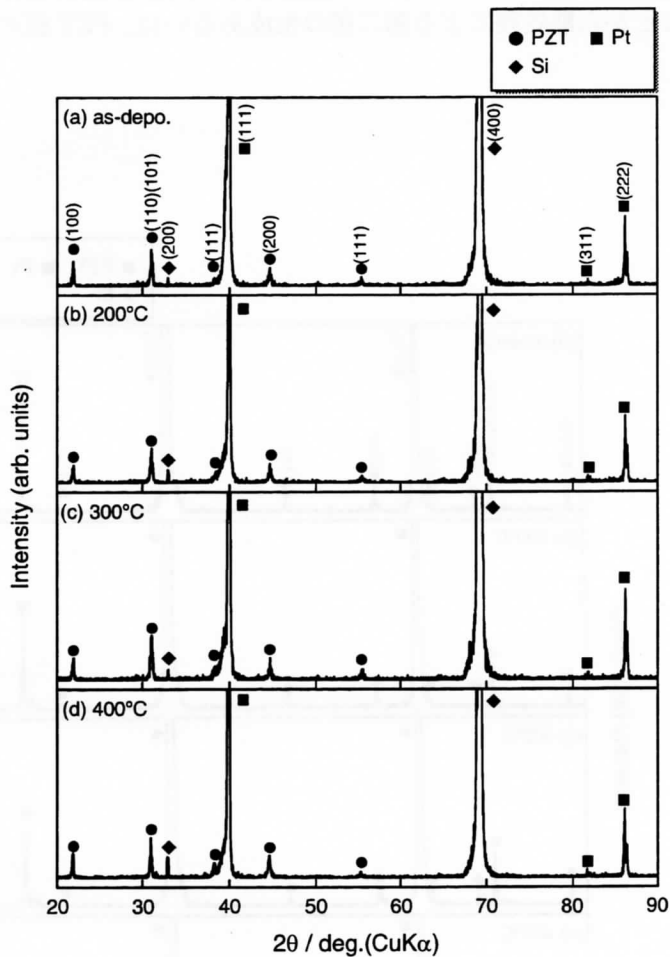


図 3-36 水素雰囲気における無電極熱処理前後でのX線回折図



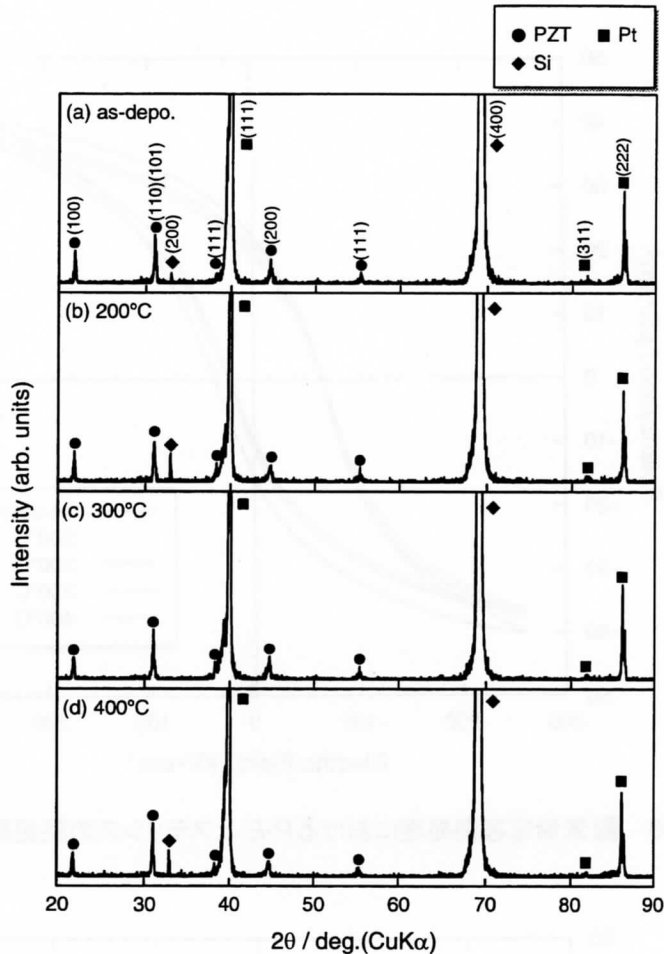


図 3-37 窒素雰囲気における無電極熱処理前後でのX線回折図

### 3.4.2 *P-E*ヒステリシスの変化

#### (a) *P-E*ヒステリシスの変化

##### (1) 酸素雰囲気における熱処理

図 3-38 に 200°C~400°C、5min の条件で酸素雰囲気における無電極熱処理を行った試料の *P-E* ヒステリシスの変化を示す。200°C~400°C の無電極熱処理では *P-E* ヒステリシスに大きな変化はなく、インプリントしているが良好なヒステリシスループが観察された。

##### (2) 水素雰囲気における熱処理

図 3-39 に 200°C~400°C、5min の条件で水素雰囲気における無電極熱処理を行った試料の *P-E* ヒステリシスの変化を示す。熱処理温度が 300°C まではヒステリシスに変化は見られないが、350°C からヒステリシスループが小さくなり、400°C では強誘電性が劣化したヒステリシスループを示した。

##### (3) 窒素雰囲気における熱処理

図 3-40 に 200°C~400°C、5min の条件で窒素雰囲気における無電極熱処理を行った試料の *P-E* ヒステリシスの変化を示す。水素雰囲気と同様に熱処理温度が 300°C まではヒステリシスに変化は見られず、350°C 以上でヒステリシスが小さくなり、400°C では強誘電性が劣化した。

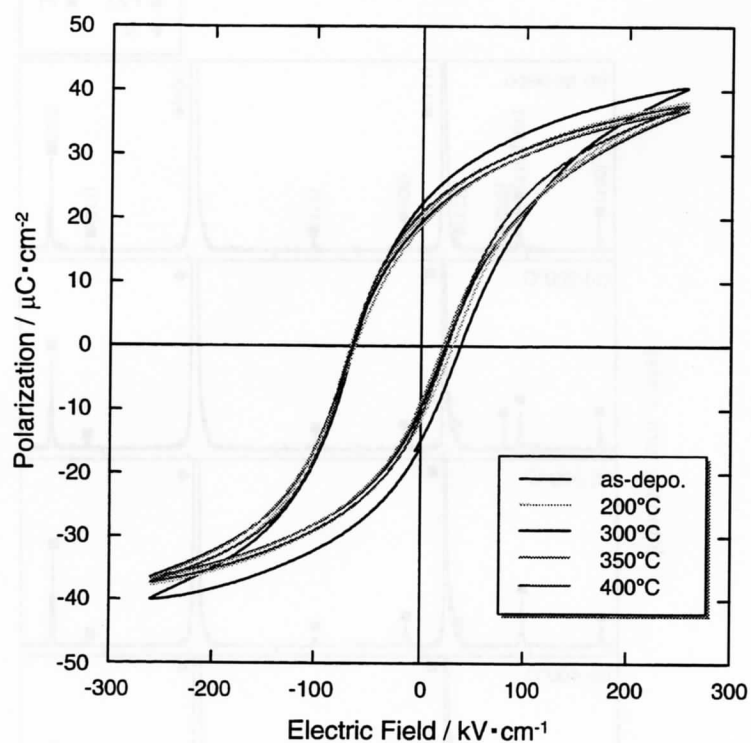


図 3-38 酸素無電極熱処理における $P$ - $E$  ヒステリシスの熱処理温度依存性

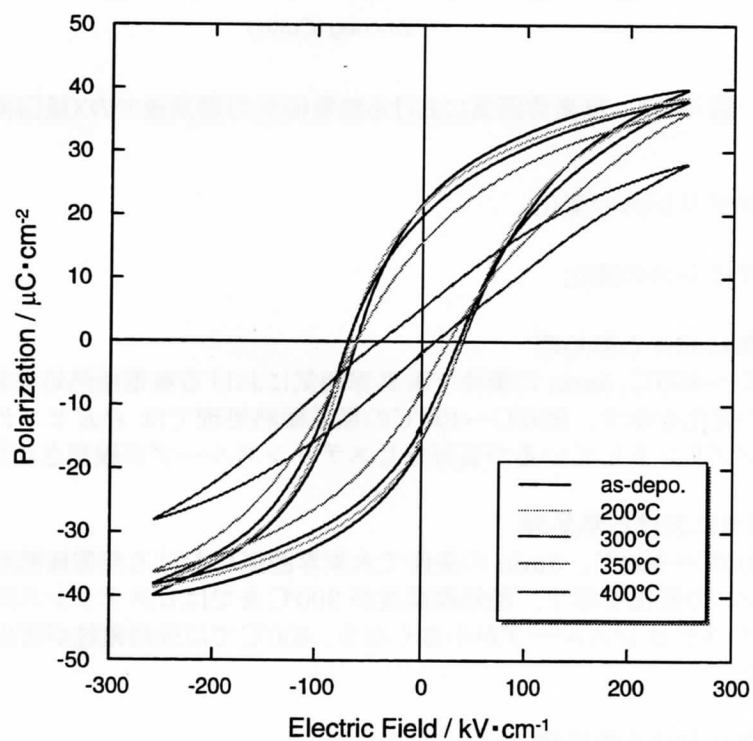


図 3-39 水素無電極熱処理における $P$ - $E$  ヒステリシスの熱処理温度依存性

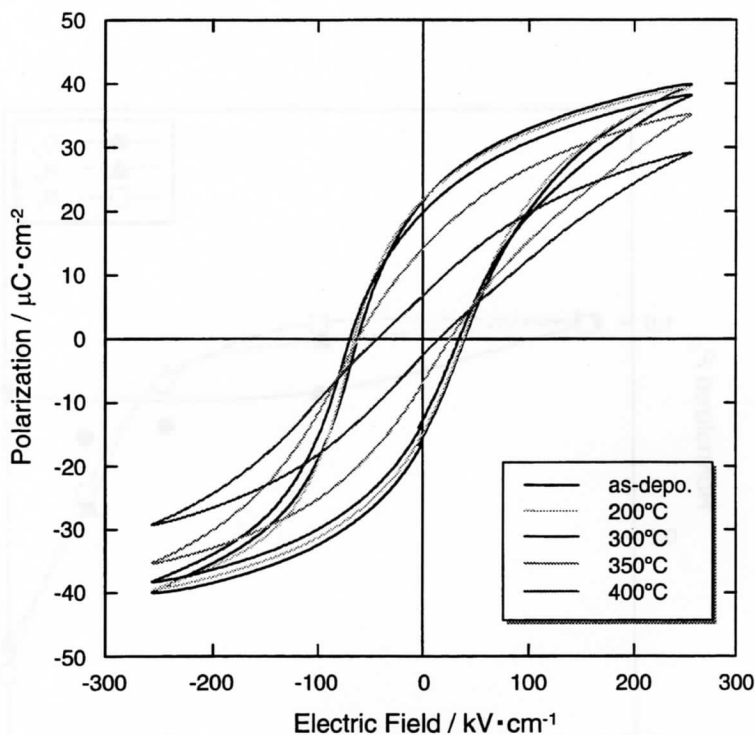


図 3-40 窒素無電極熱処理における $P$ - $E$  ヒステリシスの熱処理温度依存性

(b) 規格化した  $P_r$  および  $E_c$  の変化

図 3-41 に  $P_r$  の熱処理温度依存性を示す。酸素雰囲気では熱処理温度に関係なく  $P_r$  はほぼ一定の値を取り、熱処理による劣化が生じていないことが分かる。水素および窒素雰囲気では 200°C までほとんど変化は見られないが、300°C で若干減少した後 350°C 以上でさらに減少するほぼ同じ挙動を示し、水素と窒素雰囲気のプロットはほとんど重なった。この結果は Pt 下部電極による影響や、PZT 膜自体の還元が含まれる水素に影響を受けないこと意味している。他の報告と比べると低温で劣化していることから、今回用いた PZT 膜は還元されやすかったと推察される。

図 3-42 に  $E_c$  の熱処理温度依存性を示す。酸素雰囲気では、 $E_c$  の値は  $P_r$  の場合と同様に熱処理温度に関係なくほぼ一定の値となった。水素および窒素雰囲気では互いにプロットがほぼ重なっており、 $E_c$  の値は 300°C までほとんど変化は見られないが、350°C 以上で減少するほぼ同じ挙動を示した。

3.2、3.3 および 3.4 節での結果から、第五章で水素還元雰囲気による影響について考察を行い、水素の影響、電極/PZT 界面の影響、PZT の還元の影響を分離し、Ag 合金の電極としての特性を評価する。

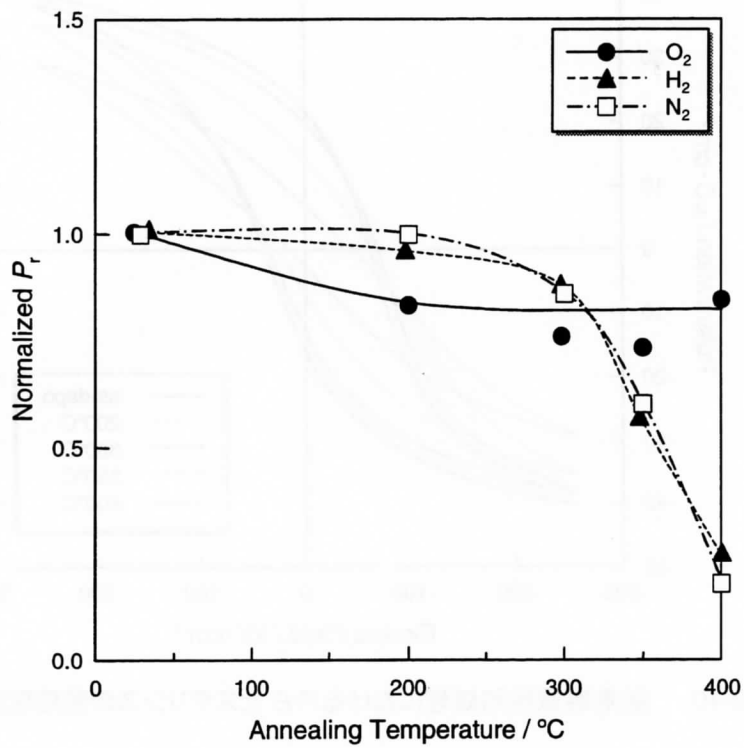


図 3-41  $P_r$ の無電極熱処理温度依存性

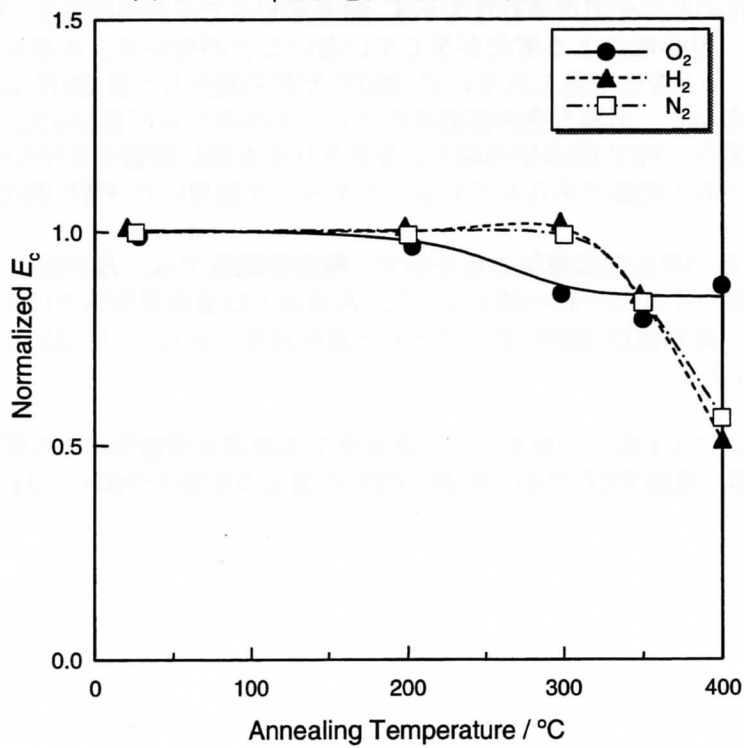


図 3-42  $E_c$ の無電極熱処理温度依存性

## 第4章 考察

### 4.1 電極の微細構造に及ぼす水素の影響

第3章で行った上部電極表面の観察結果から、Pt 上部電極を用いた場合のみ、水素雰囲気中で行われる 300℃以上の熱処理によって PZT/Pt 下部電極界面での剥離が観察された。この剥離は、Pt 上部電極直下にある PZT と Pt 上部電極が一体となって Pt 下部電極界面から剥離したものであった。一方、Ag 合金上部電極の場合、このような剥離は観察されなかった。

Pt 上部電極/PZT が Pt 下部電極界面から剥離する原因として、電極/強誘電体界面での反応および拡散、電極と強誘電体膜との密着性、熱膨張係数の違いによる熱応力、上部電極の再結晶あるいは結晶化による応力などが考えられる。

他の論文で、Pt/PZT 界面において Pt に解離された H 原子による還元反応により酸素欠陥が導入され、さらに Pt 上部電極と Pb が相互拡散しているという報告がある。<sup>8)13)</sup>

しかし、3-2 節の図 3-15 に示す XRD の結果から、Pt 上部電極を用いた場合に水素雰囲気中での熱処理による PZT の結晶構造の変化は見られなかった。これは Kushida らの報告と一致している<sup>12)</sup>。また、3.4 節の図 3-36 で示したように、Pt 上部電極の有無に関わらず水素雰囲気における熱処理後に PZT の結晶構造の劣化は見られなかった。これは Shimakawa らの報告と一致している<sup>25)</sup>。したがって、本研究では水素還元雰囲気下において Pt 上部電極による PZT の結晶構造の XRD で測定可能な範囲での劣化はなかったと推察される。

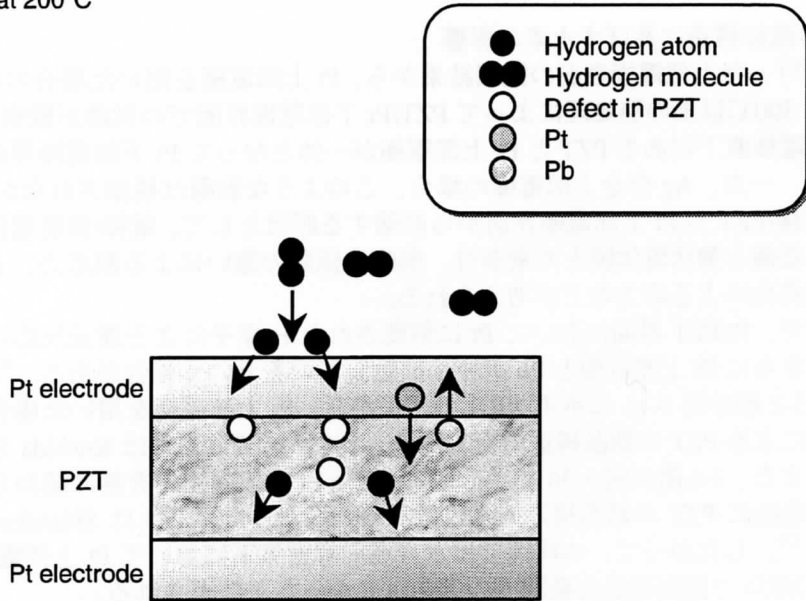
3.2 および 3.3 節の組織観察および XRD の結果から、水素および窒素いずれの雰囲気でも、300℃以上で Ag 合金上部電極の結晶粒粗大化と Ag のピーク強度の増加が観察された。したがって、Ag 合金電極表面の 300℃以上の熱処理で観察される荒れは、熱処理雰囲気には依存しない再結晶による結晶粒の粗大化が原因であると推察される。一方、Pt 上部電極を用いた場合の XRD の結果から、いずれの雰囲気においても 300℃以上で再結晶によると推察されるピークの増加が観察された。一方、SEM による組織観察の結果からは、再結晶組織は確認できなかった。しかし、窒素雰囲気における 350℃以上の熱処理により、ヒロック等の発生が観察されたことから再結晶による応力あるいは熱応力が働いたと推察される。

以上の結果から、この剥離の原因を次のように考察する。図 4-1 に剥離のモデルを示す。200℃において Pt 上部電極で解離した活性水素により Pt 上部電極/PZT 界面で酸素欠陥が生じ、その結果 Pt と Pb の相互拡散が生じる。200℃では、Pt 上部電極の再結晶による応力は小さく、表面形態に変化はない (図 4-1(a))。300℃以上になると、Pt 上部電極の再結晶に伴う応力が発生するが、Pt と Pb の相互拡散により Pt 上部電極と PZT の密着力は強まっており、応力は PZT/Pt 下部電極界面に集中する。また、還元反応により水蒸気が発生した可能性も推測される。Pt 上部電極は再結晶により縮もうとするので PZT を引張り図 3-17(d)で観察されたような剥離を起こすと推測される (図 4-1(a))。

### 4.2 強誘電性に及ぼす水素の影響

本研究での熱処理による強誘電性の劣化には、次の原因が考えられる。水素雰囲気中に含まれる水素による劣化、PZT 膜自体の還元、電極面積・組織の変化、界面での反応あるいは拡散などである。

(a) at 200°C



(b) at 300°C

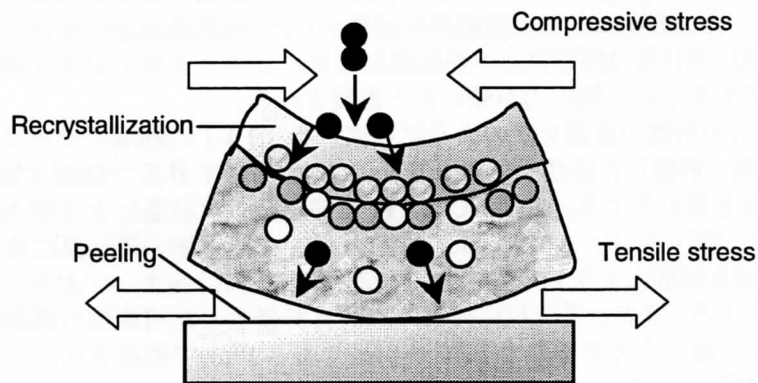


図 4-1 水素熱処理によるPt/PZTの剥離のモデル

3.2 節で観測された  $P$ - $E$  ヒステリシスの変化が、水素雰囲気中の水素による影響であるか否かを確認するために、図 4-2 および図 4-3 に水素および窒素熱処理の規格化した  $P_r$  および  $E_c$  の結果をまとめて示す。 $P_r$  および  $E_c$  ともに、Pt 上部電極を用いた場合の水素熱処理の結果以外は、ほとんどプロットが重なっていることが分かる。この結果から Pt 上部電極を用いた場合に、200°Cにおける水素熱処理によって  $P_r$  が減少する原因は、Pt 上部電極の触媒作用によって解離した活性水素によるものであると推察される。この水素により Pt/PZT 界面付近の PZT が還元され、酸素欠陥が導入されたと推察される。また、水素と PZT の酸素イオンが分極軸に沿って  $[\text{OH}]$  を形成して結合することにより、Ti の変位を抑制し強誘電性が劣化した可能性も推測される<sup>10)</sup>。一方、Ag 合金上部電極を用いた場合に 300°C以上の水素および窒素熱処理によって起こる  $P_r$  の減少は、Pt 上部電極を用いた場合の窒素熱処理の結果とほぼ一致していることから、水素に起因する劣化ではなく PZT 膜自身の還元による劣化が原因であると推察される。

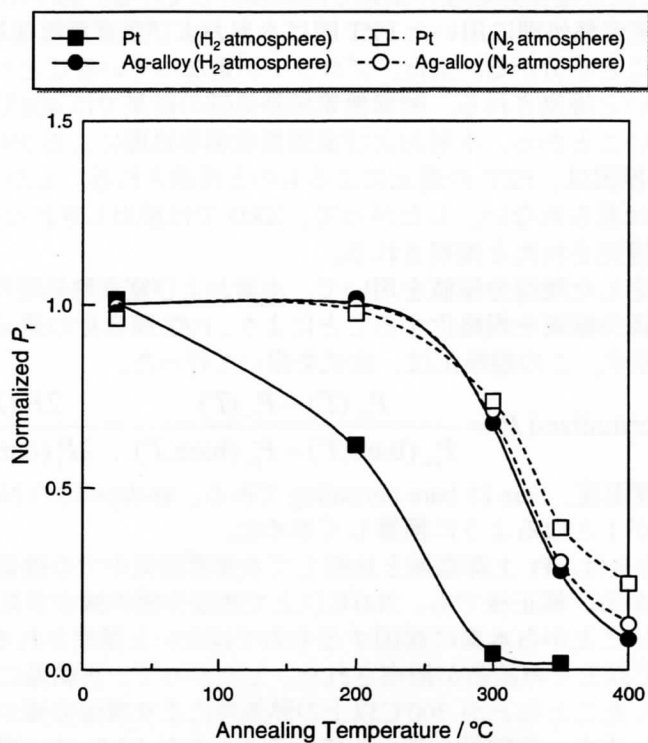


図 4-2 窒素および水素熱処理による $P_r$ の変化

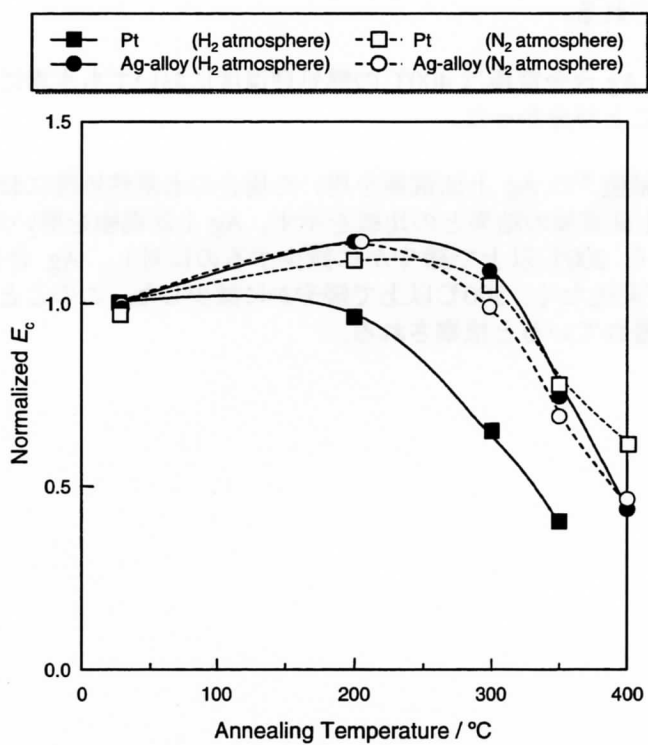


図 4-3 窒素および水素熱処理による $E_c$ の変化



そこで、3.4 節で示した無電極熱処理の結果と比較検討してみる。図 3-41 の無電極熱処理の結果から、水素および窒素熱処理に用いた PZT 膜は水素および窒素無電極熱処理によって 350℃ 以上で劣化していることが分かる。また、プロットが重なっていることからこの挙動は水素でも窒素でも変わらないと推察される。酸素無電極熱処理の結果では 400℃ まで  $P$ - $E$  ヒステリシスに変化が見られないことから、水素および窒素無電極熱処理による 350℃ 以上での PZT 膜自身の劣化の原因は、PZT の還元によるものと推察される。しかし、XRD の結果から PZT の結晶性に変化は見られない。したがって、XRD では検出しきれない PZT の粒界表面や膜表面の極薄い層が還元されたと推察される。

無電極熱処理で測定した残留分極値を用いて、水素および窒素熱処理時の Ag 合金および Pt 上部電極における残留分極値を規格化することにより、PZT 膜自身の還元による劣化分を補正した結果を図 4-4 に示す。この規格化は、次式を用いて行った。

$$\text{Normalized } P_r = \frac{P_{r+}(T) - P_{r-}(T)}{P_{r+}(\text{bare}, T) - P_{r-}(\text{bare}, T)} = \frac{2P_r(T)}{2P_r(\text{bare}, T)}$$

ここで、 $T$  は熱処理温度、bare は bare annealing である。as-depo. 時の Normalized  $P_r$  が 1 とならない場合は、それが 1 となるように換算して求めた。

図 4-4 より、Ag 合金は、Pt 上部電極と比較して水素雰囲気中での残留分極の減少が少なく優れていることが分かる。補正後でも、300℃ 以上で残留分極の減少が見られた。これは、熱処理雰囲気に依らないことから水素に起因するものではないと推察される。また、Ag 合金上部電極の場合は 300℃ 以上で再結晶が観察された。したがって、再結晶に伴い Ag 合金と PZT との接触面積が減少したことなどが 300℃ 以上の熱処理により残留分極が減少した原因の一つであると推測される。また、抗電界も減少していることから XRD では観測できない界面での反応あるいは拡散が起きている可能性もある。Pt 上部電極を用いた場合では、補正後も窒素に比べ水素熱処理の規格化した  $P_r$  の減少が著しいという差があった。これは、解離された活性水素による劣化と推察される。

上述したことから、Ag 合金電極は 400℃ の熱処理温度においても水素に起因した強誘電性の劣化を生じさせないことが分かった。

また、図 4-5 に文献値<sup>9)</sup>の Ag 上部電極を用いた場合の水素熱処理における残留分極の変化と本研究の Ag 合金上部電極の結果との比較を示す。Ag 上部電極を用いた場合は、100℃ 以上で急激に減少してから 200℃ 以上で緩やかに減少するのに対し、Ag 合金上部電極の場合は 200℃ まではほとんど変化なく、300℃ 以上で緩やかに減少した。このことから、Ag 合金は Ag と比較して耐熱性に優れていると推察される。

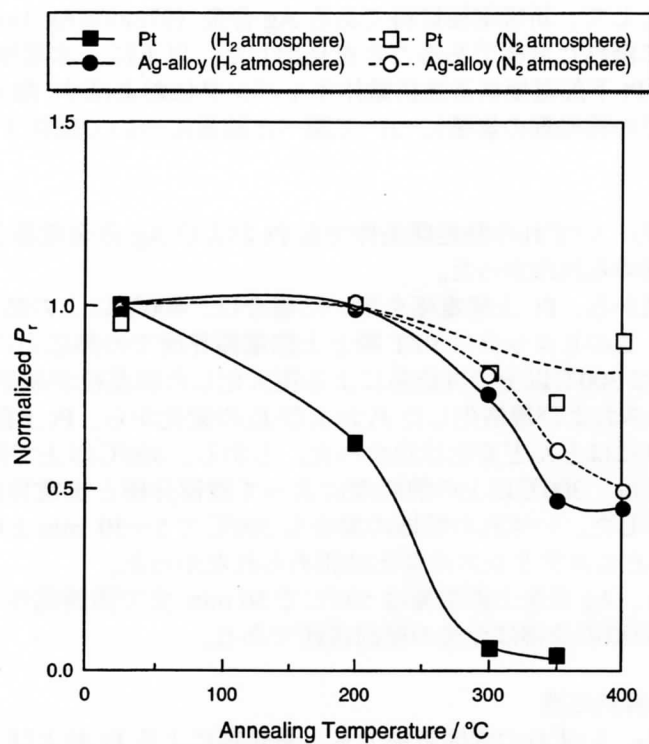


図 4-4 無電極熱処理により補正した $P_r$ の熱処理温度依存性

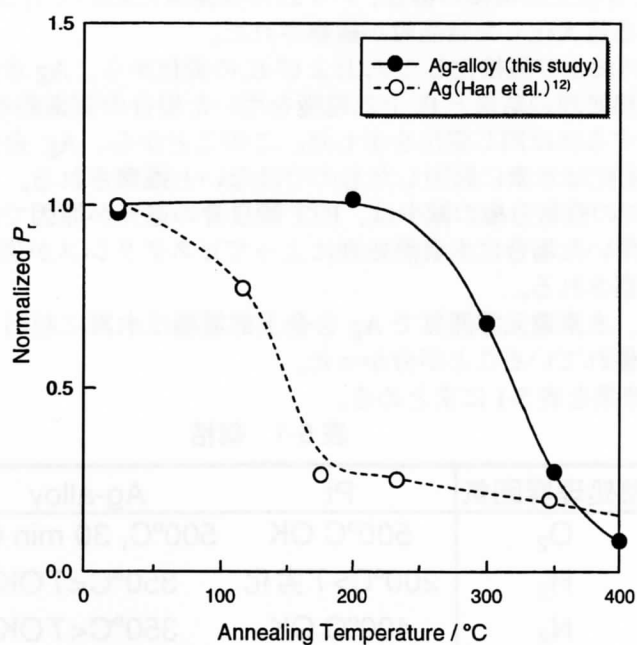


図 4-5 水素熱処理におけるAg合金とAg上部電極との比較

## 第5章 総括

FRAM 用電極として、新規電極材料である Ag 合金 (97mol%Ag-1mol%Pd-2mol%Cu) を開発し、耐水素特性に優れた電極であることを見出した。以下に、本電極を用いて作製された Ag 上部電極/PZT/Pt 下部電極構造強誘電体キャパシタにおよぼす、酸素、水素 (5% $\text{H}_2$ -95% $\text{N}_2$ )、窒素の各雰囲気での熱処理の影響について調べた結果について総括する。

### 1. 酸素熱処理

XRD の結果から、いずれの熱処理条件でも Pt および Ag 合金電極と PZT 膜との反応による第二相の生成は認められなかった。

組織観察の結果から、Pt 上部電極を用いた場合は、400°C以上の熱処理で電極表面にヒロックが認められた。このヒロックは PZT 膜と上部電極界面での熱応力によるものと推察される。Ag 合金の場合には 300°C以上で再結晶による粗大化した結晶粒が確認された。

$P$ - $E$  ヒステリシスおよび規格化した  $P_r$  および  $E_c$  の変化から、Pt 上部電極の場合、300°Cまで  $P$ - $E$  ヒステリシスにほとんど変化はなかった。しかし、400°C以上で残留分極が減少した。Ag 合金電極の場合には、300°C以上の熱処理によって残留分極と抗電界は共に減少したが良好なヒステリシスを示した。いずれの電極の場合も 500°Cで 5~30 min と時間を変化させて熱処理した場合には、 $P$ - $E$  ヒステリシスの変化は認められなかった。

以上の結果から、Ag 合金上部電極は 500°Cで 30 min まで強誘電性を維持できることが分かった。Ag 合金の組織の改善は今後の検討課題である。

### 2. 水素および窒素熱処理

XRD の結果から、いずれの雰囲気中でも、熱処理による Pt および Ag 合金電極と PZT 膜との反応による第二相の生成は認められなかった。

組織観察の結果から、Pt 上部電極の場合、300°C以上の水素熱処理によって PZT と Pt 下部電極界面での剥離が観察された。これは、窒素熱処理で剥離が生じないことから水素による影響と推察される。Ag 合金上部電極の場合、いずれの雰囲気においても 300°C以上で表面に再結晶によると推察される粗大化した結晶粒が観察された。

$P$ - $E$  ヒステリシスおよび規格化した  $P_r$  および  $E_c$  の変化から、Ag 合金上部電極を用いた場合の窒素および水素熱処理の結果と Pt 上部電極を用いた場合の窒素熱処理の結果は、300°C以上で残留分極が減少するほぼ同じ変化を示した。このことから、Ag 合金上部電極を用いた場合の 300°C以上での劣化は水素に起因したものではないと推察される。また、無電極熱処理の結果から 300°C以上での残留分極の減少は、PZT 膜自身の還元が原因であると推察される。しかし、Pt 上部電極を用いた場合に水素熱処理によってヒステリシスが劣化する原因は、水素によるものであると推察される。

以上の結果から、水素還元雰囲気で Ag 合金上部電極は水素に起因した劣化を生じさせず、Pt 上部電極よりも優れていることが分かった。

以上、1 と 2 の結果を表 5-1 にまとめる。

表 5-1 総括

熱処理雰囲気	Pt	Ag-alloy
$\text{O}_2$	500°C OK	500°C, 30 min OK
$\text{H}_2$	200°C> $T$ 劣化	350°C< $T$ OK
$\text{N}_2$	400°C OK	350°C< $T$ OK

したがって、Ag 合金 (97mol%Ag-1mol%Pd-2mol%Cu) は、水素雰囲気でも使用でき、500°Cの酸素回復熱処理にも耐えられることが分かった。今後の結晶粒の微細化、緻密化による膜質の向上によって十分使用可能であると推察される。

## 参考文献

1. 塩寄忠, 阿部東彦, 武田英次, 津谷英樹, 強誘電体薄膜メモリ, サイエンスフォーラム, (1995).
2. A. I. Kingon, and S. K. Streiffer, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4 (1999) 39-44.
3. N. Setter and R. Waser, *Acta mater.* 48 (2000) 151-178.
4. N. Setter, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 1279-1293.
5. 塩寄忠, 宮坂洋一, 望月博, 崎山恵三, 強誘電体薄膜メモリ先端プロセス, サイエンスフォーラム, (1999).
6. K. Kushida-Abdelghafar, H. Miki, K. Torii and Y. Fujisaki, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 3188-3190.
7. Y. Shimamoto, K. Kushida-Abdelghafar, H. Miki and Y. Fujisaki, *Appl. Phys. Lett.*, 70 (1997) 3096-3097..
8. Y. Fujisaki, K. Kushida-Abdelghafar, Y. Shimamoto and H. Miki, *J. Appl. Phys.*, 82 (1997) 341-344.
9. J. P. Han and T. P. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 1267-1269.
10. S. Aggarwal, S. R. Perusse, C. W. Tipton and R. Ramesh H. D. Drew, T. Venkatesan D. B. Romero, V. B. Podobedov and A. Weber, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 1973-1975.
11. T. Yu, , D. S. Wang, D. Wu, A. D. Li, A. Hu, Z. G. Liu and N.B. Ming, *Sens. Actuators*, Article in Press
12. U. Chon, K. B. Kim and H. M. Jang, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 2450-2452.
13. K. Niwa, Y. Kotaka, M. Tomotani, H. Ashida, Y. Goto and S. Otani, *Acta. Mater.* 48 (2000) 4755-4762.
14. K. Kushida-Abdelghafar, M. Hiratani and Y. Fujisaki, *J. Appl. Phys.*, 85(1999)1069-1074.
15. D. Dimos, W. L. Warren, M. B. Sinclair, B. A. Tuttle and R. W. Schwartz, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 4305-4315.
16. T. Nakamura., Y. Nakao, A. Kamisawa and H. Takasu, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994) 1522-1524.
17. T. Nakamura., Y. Nakao, A. Kamisawa and H. Takasu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) 5207-5210.
18. K. Kushida-Abdelghafar, H. Miki, K. Torii and Y. Fujisaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997) L1032-L1034.
19. Y. Zeng, L. Chen, Y. L. Zou, P. A. Nyugen, J. D. Hansenm and T. L. Alford, *Mater. Lett.*, 45 (2000) 157-161
20. T. S. Felipea, S. P. Murarkaa, S. Bedellb and W. A. Lanfordb, *Thin Solid Films* 335 (1998) 49-53.
21. I. H. Im, H. S. Chung, D. S. Paik, C. Y. Park, J. J. Park and S. G. Bae, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 1011-1015.
22. R. Zuo, L. Li, X. Hu and Z. Gui, *.Mater. Lett.*, 51(2001)504-508.
23. T. L. Alford, D. Adams, T. Laursen and B. M. Ullrich, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (1996) 3251-3253.
24. F. Kulcsar, *J.A.C.S.*, 42 (1959) 49.
25. T. Shiosaki and S. Okamura, *Mater. Integr.*, 12 (1999) 25-29.

# 研究論文

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。